

THESE

Pour obtenir le grade de
Docteur de l'Université de Provence – Aix-Marseille I

Discipline : **Chimie de l'atmosphère**

Présentée et soutenue publiquement le 14 décembre 2007 par

Véronique PERRAUD

Mise au point d'un préleveur automatique pour la mesure en continu des composés carbonylés atmosphériques

Commission d'examen :

JOURDAIN B.	LGGE, Université de Grenoble	Membre invité
KALUZNY P.	TERA Environnement (Crolles)	Membre invité
LOCOGE N.	Ecole des Mines de Douai	Rapporteur
SIMON V.	ENSIACET (Toulouse)	Rapporteur
STROEBEL R.	ADEME (Paris)	Examineur
WORTHAM H.	Université de Provence (Marseille)	Directeur de thèse

*« Le bonheur vient de l'attention prêtée aux petite
choses, le malheur la négligence des petites choses »*

Liou Hiang

REMERCIEMENTS

Il y a eu au cours de ces 4ans de thèse beaucoup de gens qui ont partagé ma vie, mes galères, de nombreuses personnes « en coulisse » qui ont fait grandir ce projet et l'amener vers sa réussite ; il est donc légitime de commencer celle-ci par des remerciements.

Tout d'abord, je tiens à remercier Mesdames Valérie Simon (ENSIACET, Toulouse) et Nadine Locoge (Ecole des Mines, Douai) pour leur lecture attentive et pour leur participation à mon jury de thèse en qualité de rapportrices. Je tiens également à remercier Messieurs Pascal Kaluzny (TERA Environnement) et Rémy Stroeble (ADEME) pour leur soutien dans ce projet en tant que financeurs, mais également pour avoir apporté une vision propre au monde de l'entreprise avec ses contraintes et un cahier des charges à respecter. Ces exigences particulières ont fortement enrichi ce projet. Je les remercie vivement d'avoir accepté d'être présents dans mon jury de thèse.

Je tiens à remercier chaleureusement Henri Wortham pour m'avoir accueillie au sein de l'équipe « air » du Laboratoire Chimie et Environnement (LCE) et pour ces qualités de directeur de thèse. Je le remercie pour sa sympathie, ses nombreux conseils et toutes les discussions enrichissantes partagées entre deux réunions, pour la confiance qu'il a su m'accorder, pour son soutien dans les moments les plus difficiles (quand il a fallu faire des choix « pas faciles »), pour sa patience lors de la rédaction et de la correction de ce manuscrit et autres communications écrites et/ou orales. C'est en bénéficiant de son savoir que ma formation de chercheur a progressé !

Je tiens à remercier également Laurent Paturel (LCME, Chambéry) et Jean-Luc Besombes (LCME, Chambéry) pour m'avoir encouragée à poursuivre mon parcours universitaire par un DEA puis une thèse. Je remercie également Bruno Jourdain (LGGE, Grenoble) pour m'avoir proposé ce sujet ambitieux, de m'avoir permis cette expérience et ces rencontres et de m'avoir accompagné pendant un bout de route dans ce projet.

Ce projet n'aurait jamais pu aboutir sans la collaboration de nombreuses personnes « sur le terrain » : je tiens à remercier chaleureusement Nathalie Kardozy (LCME, Chambéry) et Stephan Houdier (LGGE, Grenoble) pour leur collaboration scientifique et leur aide lors de la synthèse organique du réactif de dérivation, la DNSAOA. Je tiens à remercier Jean-Marie Laugier (LMMP, Marseille) pour sa disponibilité et son travail. Je tiens également à remercier Loïc Caris et Isabelle Denis (TERA Environnement) pour leur sympathie et leur participation active dans ce projet (Loïc, rendez-vous quand la « Perotte » aura vu le jour !!). Enfin, je tiens à remercier les étudiants de l'IUP (Laurène Perez, Anne Quesney et Thomas Tangy) qui ont contribué à ce projet.

Je tiens à également remercier tous les membres du LCE qui ont su faire de ces 4ans une expérience agréable et enrichissante, pour leur sympathie, leur générosité et le partage de leur savoir : Pascale (*PP* pour les initiés) et Anne (merci pour votre soutien et votre amitié !), Cathy, Joel (la mémoire vivante de ce lieu, partageant entre autres anecdotes le savoir du vin et de la chimie, pas si loin de l'autre après tt), Laurent, Mariane, Fred, Bruno, Laurence, Fabienne, Jackie, Serge, Stéphane, Patrick, Maurice et Robert.. sans oublier les p'tits nouveaux de l'équipe « air », Nicolas, Etienne (merci d'accepter de relire avec grande attention mon manuscrit de thèse !). Un merci tout particulier pour Saso et Laura (pour leur générosité, leur amitié, et pour apporter une dimension « internationale » à cette équipe !!). Je tiens à remercier également Brice pour ses discussions enrichissantes, son amitié, ses connaissances et sa force ..physique (qu'aurait-été ce projet sans tous ces swagelocks resserrés !!). Je tiens également une mention spéciale pour Maryline, ma compagne de bureau pour son amitié et sa générosité, ces longues discussions animées à des heures souvent perdues... (NDRL : une thèse n'est jamais « facile », mais on est plus fort à la fin !!), Stéphanie & Antoine, pour leur amitié (et les nombreuses soirées « alcoolisées » au Sham' pour décompresser), et Greg pour sa présence (merci d'avoir fait le voyage depuis Orléans !).

Je tiens à remercier tous les étudiants et autres personnes qui ont partagé mes longues heures de travail au sein du LCE : Mathieu, Laurent, Pierre, Julien, Luce, Tatiana, Christelle, Lu Na, Juliana, Roger, Fadi, Sofiane, Fabien, Aurore, Aurélie, Laetitia, Elena, et les p'tits nouveaux, Eghère, Xing, Imad, Yao et Sopheak, j'en oublie certainement...

Parce qu'en 4ans, il y a aussi une vie riche en rencontre en « dehors du labo », je tiens à remercier un certain nombre de personnes qui me sont chères et qui m'ont accompagnée et

aidée à faire grandir la personne que je suis devenue. Je tiens à remercier tout particulièrement Mme Aline Lascorz qui m'a accompagné pendant quelques mois, sur mon parcours de vie, merci pour votre générosité, votre aide et votre soutien qui ont fait germer ...la réussite !! Je tiens à remercier ma petite sœur, Céline, pour sa présence. Je tiens également à remercier mes partenaires et amis de la « danse » qui m'ont accompagnée à leur manière : Valérie, Stéphane & Marielle, Jojo, Michel & Suzanne, Thierry & Hélène, Annie, Josiane, Cécile, Fabienne, Henri & Nadine, Cécile & Laurent, et j'en oublie certainement d'autres, merci pour tous ces vendredi soirs de fête !!

J'oublie certainement beaucoup de monde, car en 4ans, on rencontre beaucoup de gens, des gens divers et originaux, mais qui apportent avec eux leur sourire, leur amitié, parfois leur humeur désastreuse, mais surtout leur présence. Donc, à tous, je vous dis simplement...

...Merci !!

TABLE DES MATIERES

Introduction Générale	1
------------------------------	----------

Chapitre I / Etude des procédures de prélèvement des composés carbonylés atmosphériques par transfert dans une phase liquide	13
---	-----------

I. Description des dispositifs de prélèvement par transfert dans une phase liquide	15
---	-----------

I-1. Introduction	15
I-2. Caractéristiques physiques des dispositifs de prélèvement	17
I-3. Caractéristiques chimiques des dispositifs de prélèvement	17
I-4. Outils d'analyse associés aux prélèvements en phase liquide	19

II. Evaluation des dispositifs de prélèvement en phase liquide pour une mesure en ligne des composés carbonylés	22
--	-----------

II-1. Contraintes imposées par la mesure en ligne des composés carbonylés	22
II-2. Evaluation des dispositifs de prélèvement en phase liquide pour une mesure en ligne	24

Article "Comparative study of glass tube and mist chamber sampling techniques for the analysis of gaseous carbonyl compounds"	25
---	----

II-3. Application du modèle de simulation : Comparaison des performances des différents réactifs de dérivation	37
--	----

Article "Application of a data-processing model to determine the optimal sampling conditions for liquid phase trapping of atmospheric carbonyl compounds"	39
---	----

III. Conclusion	67
------------------------	-----------

Chapitre II / Etude des procédures de prélèvement des composés carbonylés atmosphériques par adsorption sur un support solide : Etat de l'art	71
--	-----------

Introduction	73
---------------------	-----------

I. Prélèvement des composés carbonylés par adsorption couplé à une dérivation chimique (=chimisorption)	74
--	-----------

I-1. Description des adsorbants solides utilisés	74
I-1-1. Nature des supports solides	74
I-1-2. Préparation et utilisation des cartouches imprégnées de réactifs	76
I-2. La chimie sur les adsorbants solides	77
I-2-1. La réaction de dérivation	77

I-2-2. Les interférences	78
I-3. Les outils d'analyse associés au prélèvement par adsorption sur un support solide	81
I-4. Bilan	83

II. Prélèvement des composés carbonylés par adsorption sans dérivation chimique

(=physisorption) 85

II-1 Généralités sur les adsorbants solides	86
II-2. Utilisation des adsorbants solides pour la mesure des composés carbonylés atmosphériques	92
II-3. Physisorption et Cryogénie	97
II-3-1. Théorie thermodynamique du processus d'adsorption	97
II-3-2. Adsorption à froid ou « cryogénie »	98
II-3-3. Interférences	100
II-4. Bilan	101

Chapitre III / Evaluation des performances du prélèvement des composés carbonylés atmosphériques par adsorption sur un support solide : Matériels et Méthodes 103

Introduction 105

I. Description du dispositif de génération des composés carbonylés gazeux 107

Introduction	107
I-1. Etude bibliographique	107
I-1-1. Méthodes statiques	109
I-1-2. Méthodes dynamiques	109
I-1-2-1. Tube à perméation et à diffusion	110
I-1-2-2. Injection par pousse-seringue	112
I-2. Dispositif de génération expérimental mis en place au laboratoire	114
I-2-1. Descriptif du dispositif expérimental	1144
I-2-2. Estimation de la concentration générée	1166

II. Le PTR-MS 120

II-1. Principe de fonctionnement du PTR-MS	120
II-2. Chimie dans la chambre de réaction (drift-tube)	122
II-3. Restitution du signal mesuré	125

III. Principe de fonctionnement du dispositif instrumental développé 128

Chapitre IV / Evaluation des performances du prélèvement des composés carbonylés atmosphériques par adsorption sur un support solide : Résultats 133

I. La mesure en continu du PTR-MS : une mine d'informations 135

I-1. Propriétés du flux gazeux généré	135
I-1-1. Mesure de la concentration générée	137
I-1-2. Stabilité du flux gazeux dans le temps	139
I-1-3. Reproductibilité de la génération du flux gazeux étalon	141
I-2. Expression du rendement de piégeage	143
I-2-1. Rendement d'adsorption	143
I-2-2. Rendement de thermodesorption	145

I-3. Une donnée complémentaire : le signal du PTR-MS permet l'accès au « volume de perçage » des composés carbonylés sur les adsorbant solides	146
II. Rendements de piègeage obtenus pour chacun des couples « composés carbonylés – adsorbants solides »	150
II-1. Efficacité de collection des composés carbonylés gazeux par adsorption/thermodésorption sur 80mg de Carbotrap C	151
II-1. Efficacité de collection des composés carbonylés gazeux par adsorption/thermodésorption sur 80mg de Carbopack B	154
II-1. Efficacité de collection des composés carbonylés gazeux par adsorption/thermodésorption sur 200mg de Carbosieve SIII	156
II-4. Discussion	158
III. Etude cinétique du piègeage des composés carbonylés sur un adsorbant solide	161
III-1. Cinétique de désorption des composés carbonylés sur les différents adsorbants solides	162
III-2. Dépendance en température de la cinétique de thermodésorption	166
 <i>Chapitre V / De l'adsorption sur un support solide au préleveur automatique des composés carbonylés atmosphérique...</i>	 171
I. Introduction	173
II. Evaluation de la séparation chromatographique entre l'eau et les composés carbonylés	176
II-1. Temps de rétention de l'eau	176
II-2. Influence des paramètres de température et de débit sur la durée de la séparation	178
 <i>Conclusion Générale</i>	 185
 <i>Bibliographie</i>	 191
 <i>Annexes</i>	 207

LISTE DES FIGURES

Introduction Générale _____ **1**

Figure 1. Implication des composés carbonylés dans les processus de photochimie atmosphérique **4**

Chapitre I / Etude des procédures de prélèvement des composés carbonylés atmosphériques par transfert dans une phase liquide _____ **13**

Figure I-1. Schéma général du préleveur en phase liquide pour l'analyse en continu des composés carbonylés atmosphériques _____ **23**

Article "Comparative study of glass tube and mist chamber sampling techniques for the analysis of gaseous carbonyl compounds"

Figure A1-1. Trapping glass tube sampling technique _____ **23**

Figure A1-2. Mist chamber sampling technique _____ **24**

Figure A1-3. Time evolution of the trapping efficiencies of the mist chamber technique versus gas-liquid equilibrium constant (K_S) and derivatization reaction rate constant (K_D) assuming the trapping conditions used by Cofer and Edahl (1986) _____ **29**

Figure A1-4. Comparative study of glass tube and mist chamber trapping performances _____ **30**

Figure I-2. Principe de fonctionnement du dispositif de prélèvement par transfert dans une phase liquide (dérivation en simultané du prélèvement) _____ **37**

Article "Application of a data-processing model to determine the optimal sampling conditions for liquid phase trapping of atmospheric carbonyl compounds"

Figure A2-1. Chemical structure of (a) 2,4-DNPH, (b) DIH and (c) DNSAOA _____ **42**

Figure A2-2. Experimental determinations of the apparent kinetic rate coefficients for (a) DIH derivatization of formaldehyde, (b) DIH derivatization of acetone and (c) DNSAOA derivatization of acetone _____ **50**

Figure A2-3. Comparison of the trapping efficiencies of formaldehyde (a) and acetone (b) from aqueous solutions at $T=298\text{K}$ by derivatization with 2,4-DNPH and DNSAOA _____ **54**

Figure A2-4. Influence of different parameters on the trapping efficiencies of acetone from aqueous solution by derivatization with DNSAOA: (a) Influence of the concentration of the reagent, and (b) Influence of the temperature of the trapping _____ **55**

Figure A2-5. Comparison of the trapping efficiencies of acetone from organic solution by derivatization with 2,4-DNPH and DIH ($T=298\text{K}$) _____ **57**

Figure A2-6. Concentration of formaldehyde trapped versus time of sampling in water experiments (a) with 2,4-DNPH (10^{-4}M), (b) with DNSAOA ($6.8 \cdot 10^{-4}\text{M}$) and (c) with DNSAOA ($11 \cdot 10^{-6}\text{M}$) _____ **60**

Figure A2-7. Concentration of acetone trapped versus time of sampling in acetonitrile experiments (a) with 2,4-DNPH ($2.36 \cdot 10^{-3}\text{M}$) and (b) with DIH ($2 \cdot 10^{-3}\text{M}$) _____ **60**

Chapitre II / Etude des procédures de prélèvement des composés carbonylés atmosphériques par adsorption sur un support solide : Etat de l'art _____ **71**

Figure II-1. Schéma détaillé de la chimisorption qui s'opère sur une cartouche remplie de gel de silice et de silice greffée C_{18} _____ **76**

Figure II-2. Schéma de principe de la physisorption _____ **85**

Figure II-3. Schéma d'une cartouche remplie avec plusieurs adsorbants différents (avec le pouvoir adsorbant des supports solides tel que : adsorbant 1 < adsorbant 2 < adsorbant 3) _____ **94**

Figure II-4 Perte du rendement de piégeage de l'acétone (en rouge) en fonction de la température de cryogénie (d'après Wu *et al.*, 2003, piège rempli de billes de verre) _____ **99**

Chapitre III / Evaluation des performances du prélèvement des composés carbonylés atmosphériques par adsorption sur un support solide : Matériels et Méthodes _____ **103**

Figure III-1. Dispositif de génération d'un gaz étalon par perméation _____ **111**

Figure III-2. Dispositif de génération d'un gaz étalon à l'aide d'un tube à diffusion _____ **111**

Figure III-3. Dispositif de génération d'un gaz étalon à l'aide d'une seringue	113
Figure III-4. Schéma détaillé du système de génération des composés carbonylés en phase gazeuse et du dispositif de dilution	115
Figure III-5. Schéma de principe du PTR-MS	120
Figure III-6. Signal et distribution des clusters $H_3O^+(H_2O)_n$ dans le drift tube en fonction de la tension (U_{drift} , axe des abscisses en bas), et en fonction du paramètre E/N (calculé avec U_{drift} , $p=2,4\text{mbar}$ et $T=298\text{K}$, axe des abscisses en haut)	123
Figure III-7. Schéma détaillé du montage expérimental développé au laboratoire	129
Figure III-8. Détail des étapes d'adsorption et de thermodésorption (t_{ads} étant défini comme étant égal à $t_{gaz\ étalon} + t_{he\ propre}$)	129

Chapitre IV / Evaluation des performances du prélèvement des composés carbonylés atmosphériques par adsorption sur un support solide : Résultats

Figure IV-1. Détail du signal enregistré par le PTR-MS au cours d'une expérience d'adsorption/thermodésorption	136
Figure IV-2. Evolution du signal enregistré par le PTR-MS relié au système de génération	140
Figure IV-3. Représentation des paramètres pris en compte pour le calcul du rendement d'adsorption des composés carbonylés	144
Figure IV-4. Représentation des paramètres pris en compte pour le calcul du rendement total de piégeage des composés carbonylés	145
Figure IV-5. Mise en évidence du volume de perçage à partir du signal mesuré par le PTR-MS : exemple de l'adsorption de la Methyl-vinyle-cétone sur le Carbotrap C ($T_{ads}=-30^\circ\text{C}$, $T_{des}=200^\circ\text{C}$, $d=10\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$, $t_{ads}=2,5\text{minutes}$)	148
Figure IV-6. Rendement d'adsorption ((a) et (b)) et de thermodésorption (c) des composés carbonylés sur le Carbotrap C	152
Figure IV-7. Rendement d'adsorption ((a) et (b)) et de thermodésorption (c) des composés carbonylés sur le Carbopack B	155
Figure IV-8. Rendement d'adsorption ((a) et (b)) et de thermodésorption (c) des composés carbonylés sur le Carbosieve SIII	157
Figure IV-9. Schéma d'une cartouche remplie des tris adsorbants sélectionnés pour la mesure des composés carbonylés atmosphériques	159

Figure IV-10. Profil des concentrations de composés carbonylés gazeux fourni par le PTR-MS _____	162
Figure IV-11. Représentation logarithmique du signal de thermodésorption ($d_{des} = 10\text{mL.min}^{-1}$, $T_{ads} = -30^{\circ}\text{C}$) _____	164
Figure IV-12. Représentation de la dépendance en température des constantes cinétiques observées _____	167
Chapitre V / De l'adsorption sur un support solide au préleveur automatique des composés carbonylés atmosphérique... _____	171
Figure V-1. Séparation des composés carbonylés sur une colonne de type HP Innowax _____	177
Figure V-2. Schéma du montage réalisé pour étudier le temps de rétention du benzaldéhyde sur une colonne HP Innowax en fonction du débit du gaz vecteur et de la température de la colonne _____	179
Figure V-3. Chromatogrammes obtenus pour différents débits de gaz vecteur dans la colonne, avec $T_{\text{fourGC}}=90^{\circ}\text{C}$ (benzaldéhyde) _____	181
Figure V-4. Chromatogrammes obtenus pour différentes températures du four, avec $d_{col}=8\text{mL.min}^{-1}$ (benzaldéhyde) _____	182
Conclusion Générale _____	185
Bibliographie _____	191
Annexes _____	207

LISTE DES TABLEAUX

Introduction Générale _____ **1**

Tableau 1. Constantes de photolyse (J, s^{-1}) des composés carbonylés, constantes de cinétique de réaction des composés carbonylés avec des radicaux OH ($k_{OH}, cm^3.molécule^{-1}.s^{-1}$), NO₃ ($k_{NO_3}, cm^3.molécule^{-1}.s^{-1}$) et O₃ ($k_{O_3}, cm^3.molécule^{-1}.s^{-1}$), et temps de vie atmosphérique associés _____ **4**

Tableau 2. Synthèse des concentrations atmosphériques des composés carbonylés mesurées en air ambiant (ppbv) _____ **6**

Tableau 3. Concentration des composés carbonylés (en ppbv) mesurée dans l'air ambiant intérieur de divers locaux dans certaines grandes métropoles _____ **7**

Chapitre I / Etude des procédures de prélèvement des composés carbonylés atmosphériques par transfert dans une phase liquide _____ **13**

Tableau I-1. Synthèse des différents dispositifs de prélèvement en phase liquide proposés pour l'analyse des composés carbonylés atmosphériques _____ **16**

Tableau I-2. Exemple de limites de détection analytiques* (en ng) des dérivés obtenus après réaction des composés carbonylés atmosphériques _____ **21**

Article "Comparative study of glass tube and mist chamber sampling techniques for the analysis of gaseous carbonyl compounds"

Table A1-1. Detection limits and relative standard deviations of the analytical method _____ **22**

Table A1-2. Geometrical and sampling characteristics of the traps _____ **23**

Table A1-3. Working conditions used to generate carbonyl compounds in the gas-phase _____ **25**

Table A1-4. Glass tube and mist chamber experimental trapping efficiencies _____ **25**

Table A1-5. Comparison of theoretical and experimental trapping efficiencies of the glass tube _____ **26**

Table A1-6. Test of sensibility of the theoretical trapping efficiencies of the glass tube (TE_{GTtheo}) versus gas-liquid equilibrium constant (K_S) and liquid/gas volume ratio ($r_{liq/gas}$) _____	26
--	-----------

Table A1-7. Comparison of experimental and theoretical mist chamber trapping efficiencies ____	28
---	-----------

Article "Application of a data-processing model to determine the optimal sampling conditions for liquid phase trapping of atmospheric carbonyl compounds"

Table A2-1. Physical characteristics of the mist chamber device used in the mathematical simulation of the trapping efficiencies of gaseous carbonyl compounds _____	47
---	-----------

Table A2-2. Recapitulative of the derivatization rate coefficients (K_D) observed from literature, from experimental data and from Arrhenius calculations _____	48
--	-----------

Table A2-3. Detection limits of various carbonyl compounds derivatives _____	58
---	-----------

Tableau I-3. Synthèse des performances et limitations des deux réactifs fluorescents comparées avec celles de la 2,4-DNPH, méthode de référence (UV-vis), dans le cadre d'un prélèvement par chambre à brouillard _____	68
--	-----------

Chapitre II / Etude des procédures de prélèvement des composés carbonylés atmosphériques par adsorption sur un support solide : Etat de l'art _____ 71

Tableau II-1. Exemple d'utilisation d'adsorbants solides pour la mesure des composés carbonylés atmosphériques _____	75
---	-----------

Tableau II-2. Interférences observées durant l'échantillonnage des composés carbonylés atmosphériques _____	79
--	-----------

Tableau II-3 (a). Inventaire des adsorbants solides disponibles pour la mesure des composés organiques atmosphériques (partie 1) _____	87
---	-----------

Tableau II-3 (b). Inventaire des adsorbants solides disponibles pour la mesure des composés organiques atmosphériques (partie 2) _____	88
---	-----------

Tableau II-4. Masses maximales d'eau adsorbée sur différents supports solides (moyenne de 2 prélèvement, $T=20^{\circ}C$, $RH=95\%$) _____	92
---	-----------

Tableau II-5. Exemple d'application des supports solides pour le prélèvement actif des composés carbonylés atmosphériques _____	95
--	-----------

Tableau II-6. Quantité minimale détectable (ng) en composés carbonylés rapportés pour deux méthodes analytiques différentes _____	97
--	-----------

Chapitre III / Evaluation des performances du prélèvement des composés carbonylés atmosphériques par adsorption sur un support solide : Matériels et Méthodes _____ 103

Tableau III-1. Comparaison des caractéristiques des différents adsorbants solides utilisés pour le prélèvement des composés carbonylés atmosphériques _____	108
Tableau III-2. Exemples d'application des dispositifs de génération _____	108
Tableau III-3. Concentrations générées à partir des standards purs _____	118
Tableau III-4. Concentrations générées à partir de solutions diluées _____	118
Tableau III-5. Spécifications du PTR-MS fournies par Ionicon Analytik _____	121
Tableau III-6. Affinités Protoniques (kJ.mol.L^{-1}) des composés carbonylés _____	122
Tableau III-7. Choix des composés testés _____	124

Chapitre IV / Evaluation des performances du prélèvement des composés carbonylés atmosphériques par adsorption sur un support solide : Résultats _____ 133

Tableau IV-1. Ecart entre les concentrations générées _____	138
Tableau IV-2. Coefficient de variation des concentrations de composés carbonylés dans le flux de gaz étalon au cours d'une journée d'expériences _____	142
Tableau IV-3. Pression de vapeur saturante et volume de perçage (BTV, mL.mg^{-1}) des composés carbonylés sur le Carbotrap C ($d_{ads}=100\text{mL.min}^{-1}$, $m_{ads}=80\text{mg}$) _____	152
Tableau IV-4. Pression de vapeur saturante et volume de perçage (BTV, mL.mg^{-1}) de plusieurs composés carbonylés sur le Carbopack B ($d_{ads}=100\text{mL.min}^{-1}$, $m_{ads}=80\text{mg}$) _____	155
Tableau IV-5. Pression de vapeur saturante et volume de perçage (BTV, mL.mg^{-1}) du formaldéhyde sur le Carbosieve SIII ($d_{ads}=100\text{mL.min}^{-1}$, $m_{ads}=200\text{mg}$) _____	157
Tableau IV-6. Valeur des constantes cinétiques de désorption en fonction de la température (k_{DES} , s^{-1}) _____	165

Chapitre V / De l'adsorption sur un support solide au préleveur automatique des composés carbonylés atmosphérique...	171
Tableau V-1. Conditions analytiques utilisées pour observer la séparation des composés carbonylés sur la colonne HP Innowax	177
Tableau V-2. Synthèse des temps de rétention observés sur une colonne HP Innowax	176
Tableau V-3. Conditions analytiques utilisées pour observer la variation du temps de rétention du benzaldéhyde sur une colonne HP Innowax à différentes températures et débits	180
 Conclusion Générale	 185
 Bibliographie	 191
 Annexes	 207

LISTE DES ABREVIATIONS

2,4-DNPH	2,4-Dinitrophénylhydrazine
APCI-MS	Atmospheric pressure chemical ionisation - mass spectrometry = Spectrométrie de masse à ionisation chimique à pression atmosphérique
COV	Composés organiques volatils
DAD	Diode array detector = Détecteur à barrette de diodes
DIH	2-Diphényl-1,3-indandione-1-hydrazone
DMNTH	4-N,N-Diméthylamino-6-(4'-méthoxy-1'-naphtyl)-1,3,5-triazine-2- hydrazine
DNSAOA	2-Aminooxy-N-[3-(5-diméthylamino-naphtalène-1-sulfonamino)- propyl]-acétamide (dansylacétamidooxy-amine)
DNSH	Dansylhydrazine
DNSOA	N-(5-Diméthylamino-1-naphtalènesulfonamido)-3-oxapentane-1,5- dioxyamine (dansyloxyamine)
GC	Gas chromatography = Chromatographie en phase gazeuse
GC2D	Chromatographie en phase gazeuse à 2 dimensions
GC/MS	Gas chromatography coupled with a mass spectrometer = Chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse
HAP	Hydrocarbure aromatique polycyclique
LC	Liquid chromatography = Chromatographie en phase liquide
LC-Fluo	Chromatographie en phase liquide couplée à une détection par fluorescence
LC-UV-Visible	Chromatographie en phase liquide couplée à une détection par UV- Visible
MBTH	3-Méthyl-2-benzothiazonellone hydrazone
MDMNTH	Méthyl-4-N,N-diméthylamino-6-(4'-méthoxy-1'-naphtyl)-1,3,5- triazine-2-hydrazine
MDNPH	Méthyl-dinitrophénylhydrazine
MS	Mass spectrometry = Spectrométrie de masse

MVK	Méthyle-vinyle-cétone
PFBHA	<i>O</i> -(2,3,4,5,6-pentafluorobenzyl)hydroxylamine
PFPH	Pentafluorophénylhydrazine
ppbv	Partie par billion en volume (10^{-9})
ppmv	Partie par million en volume (10^{-6})
pptv	Partie par trillion en volume (10^{-12})
PTR-MS	Proton transfert reaction mass spectrometry = Spectrométrie de masse par transfert de proton
RH	Relative humidity = Humidité relative
TCPH	1-(2,4,6-Trichlorophényl)hydrazine
TDLAS	Tunable diode laser absorption spectrometry = Technique de spectroscopie d'absorption à diode laser infrarouge
USEPA	United state environmental protection agency = Agence américaine de protection de l'environnement

Introduction Générale

De plus en plus fréquemment, les grandes villes du globe (Paris, Pékin, Tokyo, Los Angeles...) sont touchées par des épisodes de pollution (smog photochimiques urbains) caractérisés par la formation d'ozone troposphérique responsable de nuisances sanitaires et environnementales. Pour appréhender les mécanismes chimiques qui conduisent à la formation d'ozone dans la troposphère, il est nécessaire de s'intéresser à l'ensemble des acteurs de ces processus. En effet, l'accumulation d'ozone troposphérique est le résultat d'une chimie complexe, initiée par la lumière solaire, des émissions directes de composés organiques volatils (COV) issus de sources naturelles et anthropiques et des émissions directes d'oxydes d'azote (NO_x) majoritairement produits par les activités humaines. La complexité des mécanismes mis en jeu repose sur le fait que l'atmosphère est un système dynamique et réactif dans lequel des polluants émis subissent simultanément des processus physiques, chimiques et photochimiques tels que :

- (1) des transformations photochimiques largement dominées par les réactions de photochimie indirecte avec le radical hydroxyle (OH^\bullet), l'ozone (O_3), et les radicaux NO_3^\bullet qui, complétées par la photochimie directe, conduisent à la formation de composés secondaires,
- (2) le transport et la dispersion des composés primaires et secondaires dans les masses d'air,
- (3) des transformations par transfert entre les phases gazeuse, solide et liquide de l'atmosphère (nucléation, condensation, adsorption, évaporation, sublimation...), et,
- (4) l'élimination de l'atmosphère par dépôt sec ou humide, impaction, absorption par la végétation...

Parmi les COV émis, les composés carbonylés, qui regroupent les aldéhydes (RCHO) et les cétones ($\text{R}_1\text{C}(\text{O})\text{R}_2$), jouent un rôle central dans les mécanismes de formation d'ozone troposphérique (Carlier *et al.*, 1986 ; Grosjean & Grosjean 1996 et 1997 ; Müller, 1997 ; Atkinson & Arey, 2003a). La figure 1 présente l'implication des composés carbonylés dans l'ensemble des processus de photochimie atmosphérique. Ils jouent un rôle d'initiateurs des réactions (précurseurs des radicaux OH^\bullet), sont des intermédiaires réactionnels (produits d'oxydation des COV) et enfin par leur réactivité, ils subissent à leur tour les phénomènes d'oxydation conduisant à la production d'ozone et de produits d'oxydation toxiques (radicaux libres, PAN...).

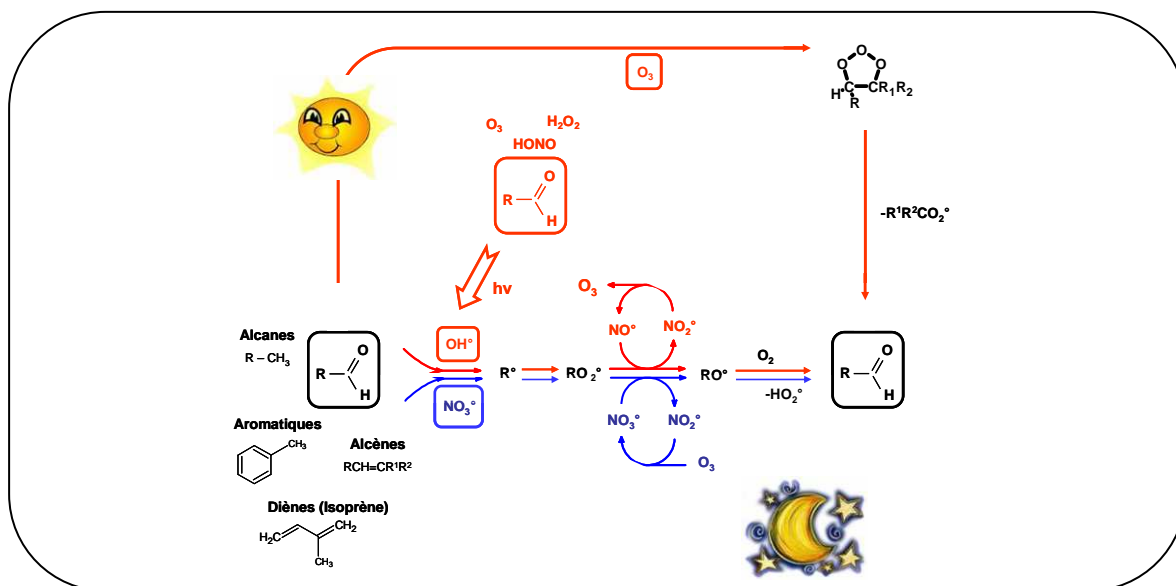


Figure 1. Implication des composés carbonylés dans les processus de photochimie atmosphérique

Tableau 1. Constantes de photolyse (J , s^{-1}) des composés carbonylés, constantes de cinétique de réaction des composés carbonylés avec des radicaux OH (k_{OH} , $cm^3.molécule^{-1}.s^{-1}$), NO_3 (k_{NO_3} , $cm^3.molécule^{-1}.s^{-1}$) et O_3 (k_{O_3} , $cm^3.molécule^{-1}.s^{-1}$), et temps de vie atmosphérique¹ associés [d'après Atkinson & Arey, 2003b]

Composé	$J \cdot 10^{-5} s^{-1}$ (temps de vie, $\tau^{[1]}$)	$10^{12} k_{OH}$ $cm^3.molécule^{-1}.s^{-1}$ (temps de vie, $\tau^{[2]}$)	$10^{15} k_{NO_3}$ $cm^3.molécule^{-1}.s^{-1}$ (temps de vie, $\tau^{[3]}$)	$10^{17} k_{O_3}$ $cm^3.molécule^{-1}.s^{-1}$ (temps de vie, $\tau^{[4]}$)
Formaldéhyde	8,0 (3,5h)	9,4 (5,9h)	0,6 (41,0jours)	$<10^{-3}$ (1,5ans)
Acétaldéhyde	2,3,0 (12,1h)	15,0 (3,7h)	2,7 (8,5jours)	$<10^{-3}$ (1,5ans)
Acétone	1,4 (19,8h)	0,2 (13,6jours)	$<0,03$ (7,71 10^3 jours)	$<10^{-3}$ (1,5ans)
Benzaldéhyde	–	12,0 (4,6h)	2,4 (9,6jours)	$<10^{-3}$ (1,5ans)
2-Butanone	1,4 (19,8h)	1,2 (1,9jours)	–	$<10^{-3}$ (1,5ans)
Acroléine	0,3 (3,8 jours)	19,9 (2,9h)	1,1 (20,8jours)	–
Valéraldéhyde	–	28,0 (2,0h)	15,0 (1,5jours)	$<10^{-3}$ (1,5ans)
Crotonaldéhyde	0,3 (3,4 jours)	36,0 (1,5h)	5,1 (4,5jours)	–
Butyraldéhyde	2,7 (10,7h)	24,0 (2,3h)	11,0 (2,1jours)	$<10^{-3}$ (1,5ans)
Propionaldéhyde	3,2 (8,7h)	20,0 (2,8h)	6,5 (3,6jours)	$<10^{-3}$ (1,5ans)
MethylGlyoxal	13,8 (2,0h)	15,0 (3,7h)	–	$<10^{-3}$ (1,5ans)
Glyoxal	5,5 (5,0h)	11,0 (5,0h)	–	$<10^{-3}$ (1,5ans)
Méthacroléine	–	29,0 (1,9h)	3,4 (6,8jours)	0,12 (4,8jours)
2-Pentanone	–	4,4 (12,0h)	–	$<10^{-3}$ (1,5ans)
3-Pentanone	–	2,0 (1,1jours)	–	$<10^{-3}$ (1,5ans)
Méthyle-vinyle-cétone	–	20,0 (2,8h)	$<0,6$ (38,6jours)	0,5 (1,1jours)

[1] $\tau = J^{-1}$; [2] τ calculé en prenant $[OH] = 5 \cdot 10^6$ molécule. cm^{-3} (0,2pptv) ; [3] τ calculé en prenant $[NO_3] = 5 \cdot 10^8$ molécule. cm^{-3} (20pptv) ; [4] τ calculé en prenant $[O_3] = 2 \cdot 10^{12}$ molécule. cm^{-3} (80ppbv)

¹ En chimie atmosphérique, le temps de vie d'une espèce X, noté τ , est le temps au bout duquel sa concentration initiale $[X]_0$ est divisée par e (ie 2,78) ; ce temps de vie est alors calculé par la formule suivante : $\tau = 1/(k_{oxydant} \cdot [oxydant]_{estimée})$

Les mécanismes réactionnels mis en jeu ont été déterminés au cours des dernières décennies (Carlier *et al.*, 1986 ; Atkinson & Arey, 2003b) et les constantes cinétiques de dégradation associées aux COV sont maintenant établies. Le tableau 1 regroupe les constantes cinétiques observées pour certains composés carbonylés d'intérêt atmosphérique.

En plus de leur implication dans la production des espèces oxydantes toxiques (ozone, radicaux libres...), les aldéhydes et cétones sont eux-mêmes des espèces toxiques. Ils comptent parmi les principaux responsables des gênes respiratoires et de l'irritation des yeux et muqueuses. Le formaldéhyde, composé le plus abondant mais aussi le plus documenté en terme de toxicité, a fait l'objet, en 2004, d'un reclassement par le Centre International de Recherche contre le Cancer (CIRC) de la catégorie 2A (cancérogène probable : *la relation causale n'est pas prouvée dans les études épidémiologiques chez l'homme, mais crédible. L'agent est cancérogène pour l'animal*), vers la catégorie 1 (cancérogène avéré, selon les critères du CIRC : *évidence de la relation causale chez l'homme établie par des études épidémiologiques ; cancérogène pour l'animal*) (Imbernon & Chevalier, 2006).

Les sources primaires des composés carbonylés sont multiples. Ils font non seulement partie de la grande famille des composés organiques volatils synthétisés puis émis par les organismes vivants (principalement végétaux, Cierquiera *et al.*, 2003 ; Hellen *et al.*, 2004, Villanueva-Fierro *et al.*, 2004), mais ils sont également émis par les processus anthropiques (trafic routier, rejet de nombreuses industries, combustion des ordures ménagères, chauffage...) (Carlier *et al.*, 1986). La présence des composés carbonylés dans différentes atmosphères (zones urbaines, sub-urbaines et rurales) a pu être clairement identifiée et quantifiée. Le tableau 2 présente les niveaux de concentrations rencontrées dans chacune de ces atmosphères. On observe que les concentrations sont plus importantes dans les villes que dans les autres milieux en raison de la proximité et de la pluralité des sources émettrices. Le formaldéhyde (HCHO) et l'acétaldéhyde (CH₃CHO) constituent les composés carbonylés les plus abondants dans ces atmosphères, vient ensuite l'acétone (CH₃C(O)CH₃), et enfin, à des concentrations environ 10 fois plus faibles, les aldéhydes et cétones plus lourds.

Tableau 2. Synthèse des concentrations atmosphériques des composés carbonylés mesurées en air ambiant (ppbv) adapté d'après Finlayson-Pitts & Pitts (2000)

Composé	Type de la masse d'air		
	Urbaine	Rurale - suburbaine	Eloignée
	Denver, Los angeles, Albuquerque, diverses villes américaines, Rome, Copenhague, Paris, Mexico, Rio de Janeiro ^b , Marseille ^a	Allemagne, Danemark, U.S.A, Canada, Venezuela, Portugal ^c	Canada, Mer des caraïbes
Formaldéhyde	1-60	0,1-10	0,3-2
Acétaldéhyde	1-18	0,1-4	0,1-1
Propionaldéhyde	0,1-3	0,004-0,2	0-0,2
Butyraldéhyde	0,2-1,4	0,1-0,3	-
Acétone	0,2-9	0,2-8	0-1
2-Butanone	0,3-8	0,1-0,5	0-0,18
Benzaldéhyde	0,1-1	-	<0,001-0,5
Acroléine	<0,04-1	~0,6	-
Crotonaldéhyde	0,1-0,5 ^o	0,2-0,3	~0,09
Méthacroléine	<0,7	0,02-1,7	-
Méthyl-vinyl-cétone	-	0,2-1,5	-
Valéraldéhyde	0-0,4	0-0,04 ^c	-
Glyoxal	0,2-0,8	0,02-0,08 ^{a,d}	-
Méthylglyoxal	0,06-1,0	0,03-0,09 ^{a,d}	-

^aFrançois *et al.* (2004) ; ^bGrosjean *et al.* (2002) ; ^cCerquiera *et al.* (2003) ; ^dMunger *et al.* (1995)

A côté de cette pollution observée en atmosphère extérieure, un autre type de pollution a été mise à jour depuis quelques années : la pollution des milieux intérieurs, dans laquelle les composés carbonylés jouent un rôle essentiel. Cette pollution constitue un véritable problème de santé publique, en raison des niveaux de contamination parfois élevés dans ces atmosphères confinées mais aussi parce que nous passons de 70 à 90% de notre temps à l'intérieur des locaux (habitation, bureau...). Deux principales sources sont responsables de la présence des COV en milieux intérieurs, et notamment des composés carbonylés : (1) les émissions de certains matériaux de construction (colles et peintures, moquettes, bois aggloméré...) et (2) les activités humaines (cuisson, fumée de tabac, photocopieurs...) (Grimaldi *et al.*, 1996 ; Marchand, 2005). Les concentrations d'aldéhydes mesurées en atmosphères intérieures sont généralement 2 à 10 fois plus élevées que celles mesurées en atmosphères extérieures (Zhang *et al.*, 1994 ; Baez *et al.*, 2003). Le tableau 3 présente quelques mesures réalisées dans différents locaux (bureau, domicile, centres commerciaux, bibliothèques, écoles, musées...).

Tableau 3. Concentration des composés carbonylés (en ppbv) mesurée dans l'air ambiant intérieur de divers locaux dans certaines grandes métropoles (^ales concentrations sont calculées à partir des valeurs en $\mu\text{g.m}^{-3}$, avec $P=1\text{atm}$, $T=20^\circ\text{C}$), les valeurs entre parenthèse représentent le rapport de concentration Intérieur/Extérieur

	Concentration en ppbv (rapport intérieur/extérieur)			
	Paris ^a (Clarisse <i>et al.</i> , 2003)	Mexico ^a (Baez <i>et al.</i> , 2003)	New Jersey (Zhang <i>et al.</i> , 1994)	Marseille (Grimaldi <i>et al.</i> , 1996)
Formaldéhyde	18,5	8,81-78 (2,47)	54,56 (7,20)	20-1450
Acétaldéhyde	5,51	2,7-25 (1,43)	2,95 (1,38)	3-1370
Acétone	-	7-37 (2,60)	-	30-150
Acroléine	-	-	-	0-7
Crotonaldéhyde	-	-	-	0-3
Benzaldéhyde	-	-	0,38 (3,47)	0-7
Valéraldéhyde	1,69	-	0,91 (1,94)	
Isovaléraldéhyde	-	-	0,41 (2,47)	0-6
Butyraldéhyde	-	1,0-5 (1,35)	0,66 (2,97)	0-6
Propionaldéhyde	-	0,37-5 (1,57)	1,15 (0,99)	
Hexanal	5,52	-	1,28 (2,57)	
o-Tolualdéhyde	-	-	-	0-4

La présence de composés carbonylés dans les bâtiments ne se traduit pas par de forte production de radicaux hydroxyles. Ce phénomène a plusieurs explications : (1) l'absence de flux de lumière important dans les bâtiments, (2) les vitres filtrent la lumière du soleil en arrêtant les photons UV (280 – 400 nm) les plus actifs photo-chimiquement. Ces quelques éléments laissent à penser que la chimie à l'intérieur et à l'extérieur des locaux pourrait être substantiellement différente.

L'analyse des composés carbonylés constitue donc un véritable enjeu et une multitude de stratégies se sont développées au cours de ces vingt-cinq dernières années. D'abord Otson & Fellin en 1988, puis Vairavarmurthy en 1992 ont proposé de regrouper toutes les stratégies décrites dans la littérature sous forme de deux articles synthétiques. La plupart des méthodes citées pour la mesure des aldéhydes et cétones dans l'atmosphère requière des étapes séparées pour la collecte et l'analyse des échantillons. Il existe des méthodes spectroscopiques mais beaucoup sont maintenant considérées comme obsolètes (3-Méthyl-2-benzothiazolonehydrazone (MBTH), Carlier *et al.*, 1986 ; chimiluminescence, Sato & Tanaka, 1990 ; réaction de Hantzsch, Dasgupta *et al.*, 1988) ou nécessitant une instrumentation trop lourde (Tunable Diode Laser Absorption Spectrometry, TDLAS, Kleindeinst *et al.*, 1988) bien

qu'elles restent parfois utilisées comme techniques auxiliaires pour la calibration ou l'identification, conjuguées à d'autres systèmes.

A l'heure actuelle, plus de 75% des publications consacrées à la mesure des composés carbonylés atmosphériques rapportent l'utilisation d'un procédé de dérivation chimique préalablement à leur analyse. La détermination des composés carbonylés se fait alors en plusieurs étapes : (1) la dérivation conduite simultanément au prélèvement, (2) la restitution de l'échantillon, et (3) son analyse. Cette méthode se caractérise par la formation d'un dérivé stable issu de la réaction entre un agent dérivant (ou réactif) et les composés carbonylés atmosphériques. Les produits de réaction sont spécifiques à chacun des composés carbonylés et sont ensuite séparés par chromatographie.

De nombreux agents de dérivation ont été proposés (Vairavarmurthy, 1992 ; Vogel *et al.*, 2000), mais le réactif le plus utilisé et recommandé comme méthode d'analyse standardisée par l'agence américaine de protection de l'environnement (USEPA) est la 2,4-Dinitrophénylhydrazine (2,4-DNPH). Cette dernière, ainsi que de nombreux autres réactifs induisent la formation de dérivés qui sont le plus souvent séparés par chromatographie en phase liquide, identifiés et quantifiés par UV-vis ($\lambda=360-370\text{nm}$) pour les DNPHydrazones (Zhou & Mopper, 1990 ; Pötter *et al.*, 1997 ; Komazaki *et al.*, 1999 ; Levart & Veber, 2001), par fluorescence (Swarin et Lipari, 1983 ; Schmied, 1989 ; Nondek *et al.*, 1992 ; Possanzini et Di Palo, 1997 ; Houdier *et al.*, 1999 et 2000 ; Kempter *et al.*, 2002), ou encore par spectrométrie de masse (Kölliker & Oehme, 1998 ; Grosjean *et al.*, 1999 ; Kempter *et al.*, 1999 ; van Leeuwen *et al.*, 2004). Seuls quelques dérivés sont séparés par chromatographie en phase gazeuse suivie par une détection par ionisation de flamme (FID) (Kalio *et al.*, 1979 ; Johnson *et al.*, 1981 ; Lehmpuhl & Birks, 1996 ; Stashenko *et al.*, 1997) ou plus classiquement par spectrométrie de masse (Stashenko *et al.*, 1997 ; Spaulding *et al.*, 2002 ; Dong & Moldoveanu, 2004 ; Ho & Yu, 2004).

Malgré les performances de ces techniques de dérivation, la principale faiblesse de cette procédure analytique réside dans la technique de prélèvement qui doit permettre un échantillonnage et un facteur de concentration efficace. Plusieurs modes de prélèvement ont été proposés : (1) les adsorbants solides (cartouche en gel de silice, Florisil ou C₁₈ imprégnés, Tenax...) sont les outils les plus classiquement utilisés (Arnst & Tegada 1989 ; Zhou & Mopper, 1990 ; Slemr, 1991 ; Rodler *et al.*, 1993 ; Lehmpuhl & Birks, 1996 ; Possanzini & Di Palo, 1997 ; Kleindienst *et al.*, 1998 ; García-alonso & Pérez-Pastor, 1998 ; Possanzini *et al.*, 2000a ; Zhang *et al.*, 2000 ; Ho & Yu, 2002 ; Báez *et al.*, 2003 ; Bakeas *et al.*, 2003 ; Temime

et al., 2007), (2) la dissolution dans une phase liquide à l'aide de dispositifs tels que le barboteurs (Grosjean & Fung, 1982 ; Lipari & Swarin, 1982 et 1983 ; Grümpling & Camman, 1993 ; Büldt & Karst, 1997 ; Kempter *et al.*, 1999), le tube à écoulement (Daguspita *et al.*, 1988, 1990 ; Lee & Zhou, 1993 ; Komazaki *et al.*, 1999 ; François *et al.*, 2005) ou la chambre à brouillard (Cofer & Edahl, 1986 ; Munger *et al.*, 1995 ; Maesele, 2002 ; Spauling *et al.*, 2002 ; François *et al.*, 2005 ; Seaman *et al.*, 2006), et, (3) la cryogénie (Levart & Verber, 2001).

Enfin, au cours des dernières années, l'analyse directe des composés carbonylés (*i.e.* prélèvement et concentration des composés cibles sans dérivation chimique) a été également proposée. Elle met en jeu un piégeage par cryogénie et/ou adsorption sur un support solide suivi d'une analyse par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC/MS) (König *et al.*, 1995 ; Leibrock & Slemr, 1997 ; Possanzini *et al.*, 2000a ; Hakola *et al.*, 2003 ; Rabaud *et al.*, 2003 ; Dincer *et al.*, 2006).

Ces nombreuses méthodes d'échantillonnage et d'analyse qui ont été développées nécessitent en général le prélèvement de grands volumes d'air ce qui conduit à moyenner dans le temps les concentrations atmosphériques (Vairavarmurthy, 1992). Or, les composés carbonylés, au cœur des processus photochimiques, sont des espèces très réactives et leur niveau de concentration dans l'atmosphère fluctue rapidement. Pour comprendre la dynamique de ces espèces et la chimie qui en est issue, il est donc nécessaire de disposer d'outils permettant des mesures en temps réel, assurant un suivi en continu des niveaux de concentration. Certains paramètres doivent alors être pris en compte afin de permettre cette mesure quel que soit le type d'atmosphère étudié. La première contrainte va concerner l'encombrement et le poids de l'instrument puisqu'il devra être transportable. Il faudra également qu'il soit peu gourmand en énergie afin de pouvoir éventuellement fonctionner sur batterie, que les nuisances sonores et olfactives soient faibles afin d'être installé dans tous types de milieu et notamment dans les d'habitations mais surtout, il faudra qu'il dispose d'une autonomie de fonctionnement de plusieurs jours afin d'autoriser des suivis à moyen terme.

Avec l'appui de la littérature, deux stratégies analytiques ont été indépendamment explorées pour la réalisation d'un préleveur en continu de ces composés. Basée sur la méthode standardisée de dérivation chimique (2,4-DNPH/LC-UV-vis), la première stratégie envisagée met en jeu un prélèvement par transfert des composés carbonylés gazeux dans une phase

liquide. La dérivation chimique permet au prélèvement d'être hautement sélectif car seuls les composés carbonylés vont réagir avec les réactifs sélectionnés. Les caractéristiques physiques et chimiques (divers réactifs et possibles interférences) des préleveurs disponibles sont détaillées dans le chapitre I. Les performances de ces différents préleveurs sont évaluées à l'aide d'un algorithme mathématique développé au laboratoire (François *et al.*, 2005) simulant les efficacités de collection des composés carbonylés atmosphériques. A l'aide de ce modèle, plusieurs agents de dérivation ont pu être testés : le réactif de référence, la 2,4-DNPH, ainsi que deux réactifs fluorescents, la 2-Diphényl-1,3-indandione-1-hydrazone (DIH, Swarin & Lipari, 1983) et la 2-aminooxy-N-[3-(5-diméthylamino-naphtalène-1-sulfonamino)-propyl]-acétamide (dansyl-acétamidooxy-amine) (DNSAOA, Houdier *et al.*, 2000).

La seconde stratégie de prélèvement qui a été étudiée met en jeu l'adsorption des composés carbonylés sur un support solide (sans dérivation chimique) suivi d'une étape de restitution des composés par thermodésorption. Cette technique est très employée dans l'analyse de nombreux COV atmosphériques car simple à mettre en œuvre, et parce qu'elle permet un couplage direct avec l'analyseur (chromatographe en phase gazeuse). Il a été ici question d'adapter cette stratégie de prélèvement à l'analyse des composés carbonylés (étude de faisabilité). Le chapitre II de ce travail présente une étude bibliographique sur les différents adsorbants solides disponibles. Puis, le chapitre III décrit le développement instrumental qui a été mis en place au laboratoire pour permettre l'étude des rendements de piégeage sur trois supports solides sélectionnés en raison de leur très bonnes propriétés physico-chimiques (classés par ordre de pouvoir adsorbant : Carbotrap C, Carbopack B et Carbosieve SIII). Ce même chapitre présente le dispositif instrumental permettant l'obtention d'un gaz étalon à partir des composés standards purs ou en mélange en phase liquide. Les résultats obtenus, regroupant les rendements de piégeage et de désorption des différents composés carbonylés sur les trois supports solides ainsi que les cinétiques de désorption sont présentés en chapitre IV. Enfin, le dernier chapitre (chapitre V) propose une approche originale qui permet à cette stratégie de prélèvement d'être spécifique aux composés carbonylés : la chromatographie en phase gazeuse à 2 dimensions.

Chapitre I

**Etude des procédures de prélèvement des
composés carbonylés atmosphériques par
transfert dans une phase liquide**

I. Description des dispositifs de prélèvement par transfert dans une phase liquide

I-1. Introduction

La technique la plus classiquement utilisée pour l'analyse en ligne des composés carbonylés est basée sur un prélèvement par dissolution des composés gazeux dans une phase liquide et une dérivation des espèces piégées au fur et à mesure de leur dissolution. La dérivation associée au prélèvement des composés carbonylés permet de : (1) stabiliser les composés piégés sous forme de dérivés stables, (2) assurer la spécificité de l'analyse (peu de composés atmosphériques sont susceptibles de réagir avec les réactifs couramment utilisés) mais surtout (3) améliorer les rendements de piégeage en évitant la saturation de la solution de prélèvement. L'analyse chimique est ensuite réalisée à partir de l'échantillon recueilli.

Les dispositifs de prélèvement par transfert dans une phase liquide tels que le barboteur, la chambre à brouillard et le tube à écoulement ont été initialement développés pour le prélèvement de composés atmosphériques hydrosolubles tels que les hydroperoxydes (Lazrus *et al.*, 1986 ; Daguspta *et al.*, 1988 ; Sauer *et al.*, 2001 ; François 2004), le dioxyde de soufre (Cofer *et al.*, 1985), les acides organiques (Sauer *et al.*, 2001 ; Spaulding *et al.*, 2002). Les performances de ces pièges ont été définies pour le prélèvement de certains composés carbonylés atmosphériques. Dans un premier temps, seuls les composés carbonylés gazeux atmosphériques hydrosolubles, *i.e.* caractérisés par une forte constante de Henry ($K_H > 10^3 \text{ mol.L}^{-1}.\text{atm}^{-1}$), ont été étudiés (Lee & Zhou, 1993 ; Spaulding *et al.*, 2002). Mais l'ajout d'un solvant organique au liquide de prélèvement (acétonitrile par exemple) qui augmente la solubilité des composés carbonylés, a permis d'étendre la gamme des composés piégés à l'ensemble des composés carbonylés atmosphériques gazeux (Lipari & Swarin, 1982 ; Swarin & Lipari, 1983 ; Büldt & Karst, 1997 ; François, 2004). Le tableau I.1 résume l'ensemble de ces procédures de prélèvement des composés carbonylés.

Table I-1. Synthèse des différents dispositifs de prélèvement en phase liquide proposés pour l'analyse des composés carbonylés atmosphériques

Réactif	Dispositif d'échantillonnage	Composition du liquide de prélèvement	Composés mesurés	Analyse	Références
2,4-DNPH	chambre à brouillard	eau-acétonitrile (50-50) +HCl (pH=2)	Formaldéhyde, acétaldéhyde, propionaldéhyde, butyraldéhyde, valéraldéhyde, acétone, 2-butanone, glyoxal, méthylglyoxal, crotonaldéhyde, acroléine	LC-UV/vis	François (2004)
2,4-DNPH	chambre à brouillard	eau +H ₂ SO ₄	Formaldéhyde, glyoxal, méthylglyoxal	LC-UV/vis	Munger <i>et al.</i> (1995)
2,4-DNPH	barboteur	acétonitrile +HClO ₄	Formaldéhyde, acétaldéhyde, acroléine, propionaldéhyde, crotonaldéhyde, butyraldéhyde, benzaldéhyde	LC-UV/vis	Lipari & Swarin (1982)
2,4-DNPH	barboteur	triéthylphosphate +H ₃ PO ₄	Formaldéhyde, acétaldéhyde, acroléine, propionaldéhyde, acétone, méthylethylcétone	LC-UV/vis	Schlitt (1997)
2,4-DNPH	tube à écoulement	eau +HCl (pH=2)	Formaldéhyde, glyoxal, méthylglyoxal, glycolaldéhyde, acide pyruvique, hydroxyacétone	LC-UV/vis	Lee & Zhou (1993)
2,4-DNPH	barboteurs	eau (HCl) + cyclohexane-isooctane (9 :1)	Formaldéhyde, acétaldéhyde, benzaldéhyde	LC-UV/vis	Fung & Grosjean (1982)
MDNPH	barboteur	acétonitrile +H ₂ SO ₄	Formaldéhyde, acétaldéhyde	LC-UV/vis	Büldt & Karst (1997)
DIH	barboteur	acétonitrile + HCl	Formaldéhyde, acétaldéhyde, acroléine, propionaldéhyde, crotonaldéhyde, butyraldéhyde, benzaldéhyde, valéraldéhyde, tolualdéhyde	LC-Fluorescence	Swarin & Lipari (1983)
DIH	barboteur	acétonitrile +HCl	Formaldéhyde	LC-Fluorescence	Grümping & Camman (1993)
PFBHA	chambre à brouillard	eau	Formaldéhyde, acétone, méthacroléine, méthylvinylcétone, glycolaldéhyde, hydroxyacétone, glyoxal, méthylglyoxal, acide pyruvique	GC-MS	Spaulding (2002)
DNSH	barboteur	eau-methanol-Cl ₃ CCO ₂ H (60-20-20)	Formaldéhyde	LC-Fluorescence	Grümping & Cammann (1993)
DMNTH	barboteur	eau-acétonitrile (10-90) + H ₂ SO ₄	Formaldéhyde	LC-MS (APCI)	Kempton <i>et al.</i> (1999)
DNSAOA	chambre à brouillard	eau	Formaldéhyde, acétaldéhyde	LC-Fluorescence	Maesele (2002)

Dans un travail de thèse antérieur effectué à l'Université de Provence, François (2004) présente une étude bibliographique détaillée des différents modes de prélèvement en phase liquide des composés carbonylés rapportés dans la littérature. Seuls leurs principales caractéristiques seront présentées ici.

I-2. Caractéristiques physiques des dispositifs de prélèvement

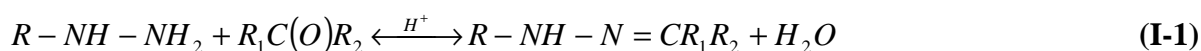
Le tube à écoulement et la chambre à bouillard utilisent des débits de prélèvement compris entre 2 et 30 L.min⁻¹ (Lee & Zhou, 1993 ; Spaulding *et al.* 2002 ; François, 2004). Avec les barboteurs, des débits plus faibles sont utilisés (0,5-1 L.min⁻¹) (Munger *et al.*, 1995 ; Spaulding *et al.*, 1999). En raison de ces débits de prélèvement et des concentrations de composés carbonylés dans l'atmosphère, 3 à 4 heures d'échantillonnage sont généralement nécessaires pour atteindre les limites de détection avec ces derniers dispositifs de prélèvement. Par contre, les chambres à brouillard et les tubes à écoulement autorisent des pas de temps relativement courts, de quelques minutes à quelques dizaines de minutes.

Le tube à écoulement (par formation d'un film de liquide sur les parois du tube) et la chambre à brouillard (par pulvérisation du liquide de prélèvement en gouttelettes en suspension dans la phase gazeuse à échantillonner) présentent l'avantage d'offrir une plus grande surface de contact entre les phases gazeuse et liquide que les technologies du barboteur (François, 2004). Cette grande surface de contact favorise la dissolution des composés carbonylés dans la solution d'échantillonnage. Enfin, grâce à la présence d'un agent dérivant dans la solution d'échantillonnage, la concentration de composés carbonylés en phase dissoute est faible voire nulle tout au long du prélèvement. Ces conditions d'échantillonnage garantissent à chaque instant un transfert de masse optimal des analytes vers le liquide de prélèvement.

I-3. Caractéristiques chimiques des dispositifs de prélèvement

Indépendamment des dispositifs de prélèvement, plusieurs réactifs de dérivation ont été proposés dans la littérature (Varaivarmurthy, 1992 ; Vogel *et al.*, 2000). Certains d'entre eux sont spécifiques à un ou deux composés carbonylés (généralement le formaldéhyde). Cette étude ne s'intéressera qu'aux réactifs capables de réagir avec l'ensemble des composés carbonylés atmosphériques gazeux et permettant une analyse chromatographique.

Les hydrazines aromatiques (la 2,4-DNPH, la dansylhydrazine (DNSH), la 4-N,N-diméthylamino-6-(4'-méthoxy-1'-naphtyl)-1,3,5-triazine-2-hydrazine (DMNTH) et la DIH) constituent le groupe de réactifs de dérivation le plus communément utilisé pour la détermination des composés carbonylés. L'une d'entre elles, la 2,4-DNPH constitue encore aujourd'hui la méthode de référence pour l'analyse des composés carbonylés. Suite à une attaque nucléophile sur le carbone électrophile de la fonction carbonylée, les hydrazines aromatiques (R-NH-NH₂) conduisent à la formation d'hydrazones stables (R-NH-N=CR₁R₂) en milieu acide selon la réaction (I-1) :



Les hydrazones ainsi obtenues sont spécifiques aux composés carbonylés ayant réagi et elles sont classiquement séparées par chromatographie liquide.

Cependant, la présence d'oxydants tels que l'ozone ou le dioxyde d'azote dans l'air échantillonné peut induire des interférences par réaction de ces oxydants avec l'hydrazine. Ainsi, la réaction de la 2,4-DNPH avec NO₂ conduit à la formation de 2,4-Dinitrophénylazide. Cet interférent peut être isolé des hydrazones par chromatographie et ne pose donc pas de difficulté majeure (Karst *et al.*, 1993 ; Pötter & Karst, 1996). Par contre la réaction de la 2,4-DNPH avec l'ozone forme de nombreux sous-produits qui pour certains sont co-élués avec les hydrazones d'intérêt. L'utilisation de réactifs méthylés (la méthyl-dinitrophénylhydrazine (MDNPH) et la méthyl-4-N,N-diméthylamino-6-(4'-méthoxy-1'-naphtyl)-1,3,5-triazine-2-hydrazine (MDMNTH)) induit la formation d'un unique produit de réaction avec l'ozone et le NO₂ (Büldt & Karst, 1997 ; Kempter *et al.*, 2002). Ces nouveaux réactifs ont été proposés comme alternative à la 2,4-DNPH pour réduire les interférences.

Par ailleurs, l'humidité de l'air échantillonné peut jouer un rôle d'interférent cinétique. En effet, l'eau intervient comme produit de réaction dans la réaction de dérivation (I-1). Le carbone des fonctions cétones étant moins électrophile que ceux des fonctions aldéhydes, la réaction se réalise lentement en faveur de la formation des composés dérivés, et la présence d'eau induit une moindre réactivité des cétones et l'équilibre thermodynamique de la réaction de dérivation est fortement déplacé dans le sens inverse de la réaction de dérivation (Binding *et al.*, 1998 ; Levart & Veber, 2001).

La DIH est un cas à part parmi les hydrazines, puisque aucune étude ne traite des interférences potentielles telles que la réactivité avec les oxydants atmosphériques ou la présence d'humidité relative.

Enfin, selon un mécanisme réactionnel similaire à celui des hydrazines, les hydroxylamines ($R-O-NH_2.HCl$) telles que la PFBHA et la DNSAOA, conduisent à la formation de dérivés oximes stables ($R-O-N=CR_1R_2$). Ces réactifs ont été initialement utilisés dans l'analyse de l'eau : eau de consommation pour la PFBHA (Glaze *et al.*, 1989), et glace ou neige pour la DNSAOA (Houdier *et al.*, 2000). Ils ont ensuite été utilisés pour l'analyse des composés carbonylés gazeux hydrosolubles (Spaulding *et al.*, 2002 ; Maeselee, 2002). Spaulding *et al.* (2002) ont montré que le prélèvement avec une solution de PFBHA dans une chambre à brouillard ne générait aucun artefact en présence d'ozone. Les travaux sur la DNSAOA sont récents, et aucune étude n'a été conduite sur les possibles artefacts induits par les oxydants atmosphériques.

I-4. Outils d'analyse associés aux prélèvements en phase liquide

Les chromatographies en phase liquide et gazeuse permettent la séparation, l'identification et la quantification des produits de réaction formés par dérivation. Bien que peu employée avec des dispositifs de prélèvement en phase liquide, la chromatographie en phase gazeuse trouve quelques applications principalement avec la PFBHA, qui permet alors de séparer et d'identifier par spectrométrie de masse les composés carbonylés, α -carbonylés et hydroxycarbonylés (Spaulding *et al.*, 2002). La chromatographie en phase liquide est la technique analytique la plus fréquemment associée aux procédés de prélèvement par dérivation. Couplée à la détection UV-vis ($360nm < \lambda_{max} < 370nm$) et associée à la 2,4-DNPH, elle constitue la méthode de référence (Fung & Grosjean, 1981 ; Grosjean & Fung, 1982 ; Lipari & Swarin, 1982 ; Smith *et al.*, 1989 ; Zhou & Mopper, 1990 ; Pötter *et al.*, 1997 ; Komazaki *et al.*, 1999 ; Levart & Veber, 2001). Cependant, à cause de la présence d'interférents, l'utilisation d'un détecteur à double longueur d'onde (dual wavelength detector) (Pötter & Karst, 1996), ou d'une barrette de diodes (DAD) (Druzik *et al.*, 1990 ; Grosjean *et al.*, 1999 ; François, 2004) apporte plus de sécurité lors de la quantification des 2,4-DNPHydrazones.

La fluorescence induite par la DNSH, la DIH, la DNSAOA et la DMNTH a été exploitée afin d'améliorer la sensibilité et la spécificité de la méthode d'analyse. En effet, la fluorescence présente l'avantage d'être plus sensible que l'UV-vis, et surtout plus spécifique (beaucoup de composés autres que les hydrazones absorbent aux mêmes longueurs d'onde en UV-vis) (Swarin & Lipari, 1983 ; Schmied 1989 ; Grömping & Camman, 1993 ; Possanzini & DiPalo, 1997 ; Houdier *et al.*, 2000 ; Kempter *et al.*, 2000).

La spectrométrie de masse a aussi été proposée pour l'identification et la quantification des hydrazones (Köl liker & Oehme, 1998 (2,4-DNPH) ; Grosjean *et al.*, 1999 (2,4-DNPH); Kempter *et al.*, 1999 (DMNTH), van Leeuwen *et al.*, 2004 (2,4-DNPH)). Le tableau I-2 présente, à titre d'exemple, les limites de détection analytiques rapportées dans la littérature pour ces différentes méthodes d'analyse.

Tableau I-2. Exemple de limites de détection analytiques* (en ng) des dérivés obtenus après réaction des composés carbonylés atmosphériques

Dérivés	2,4-DNPHydrazones			DIHydrazides	DNSHydrazones	DMNTHydrazones		DNSAOA Hydroxylamine	PFBHA Hydroxylamine
Analyseur	LC/UV-vis ($\lambda=370\text{nm}$)	LC/DAD	LC/APCI-MS	LC/Fluorescence	LC/Fluorescence	LC/Fluorescence	LC/APCI-MS	LC/Fluorescence	GC/MS
Volume injecté	70 μL	20 μL	10 μL	30 μL	10 μL	5 μL	5 μL	5 μL	-
Références	[1]	[2]	[3]	[4]	[5]	[7]	[6]	[8]	[9] ^a
Formaldéhyde	0,09	0,09	0,021	0,020	13 10^{-3}	1,25 10^{-4}	7,5 10^{-3}	1,45 10^{-3}	1,5 10^{-3}
Acétaldéhyde	0,13	0,12	0,032	0,015	150 10^{-3}	4,40 10^{-4}	4,4 10^{-3}	1,10 10^{-3}	2,8 10^{-3}
Acroléine	0,17	0,65	6,72 10^{-3}	-	-	-	-	-	16,4 10^{-3}
Propionaldéhyde		0,20	-	-	10 10^{-3}	-	0,014	1,45 10^{-3}	2,4 10^{-3}
n-Butyraldéhyde	0,22	0,60	-	-	10 10^{-3}	-	7,2 10^{-3}	-	4,7 10^{-3}
Crotonaldéhyde	0,21	-	-	-	-	-	0,017	-	11,2 10^{-3}
n-Valéraldéhyde	0,26	0,65	-	-	10 10^{-3}	-	8,61 10^{-3}	-	4,2 10^{-3}
Benzaldéhyde	0,21	0,75	-	-	17 10^{-3}	-	-	-	6,7 10^{-3}
Acétone	0,17	0,21	-	0,020 ^b	50 10^{-3}	-	5,8 10^{-3}	1,45 10^{-3}	-
Methylglyoxal	0,14	-	-	-	-	-	-	-	7,7 10^{-3}
2-Butanone	0,22	0,30	3,82 10^{-3}	-	-	-	-	-	-
Glyoxal	0,12	-	-	-	37 10^{-3}	-	-	-	7,7 10^{-3}
Methacroléine	0,21	-	-	-	-	-	-	-	-
3-Butèn-2-one (MVK)		-	-	-	-	-	-	-	-
p-Tolualdéhyde	-	-	0,010	-	10 10^{-3}	1,80 10^{-3}	0,012	-	-

* Limites de détection estimées à partir de S/N = 3/1

[1] Zhou & Mopper, 1990 ; [2] Druzik *et al.*, 1990 ; [3] van Leeuwen *et al.*, 2004 ; [4] Possanzini & Di Palo, 1997 ; [5] Schmied *et al.*, 1989 ; [6] et [7] Kempter *et al.*, 1999 et 2000 ; [8] Houdier *et al.*, 2000 ; [9] Glaze *et al.*, 1989 ;

^a volume estimé 1 μL

^b estimation de la LOD nécessaire pour la suite de l'étude

II. Evaluation des dispositifs de prélèvement en phase liquide pour une mesure en ligne des composés carbonylés

II-1. Contraintes imposées par la mesure en ligne des composés carbonylés

Un préleveur en ligne doit avoir de courtes durées de prélèvement (moins d'une heure) et permettre une bonne efficacité de piégeage. Lors d'une analyse en ligne, le temps disponible pour la dérivation est réduit au temps de prélèvement. Aussi, pour certains composés carbonylés, la réaction peut ne pas être totale ce qui nuit à la sensibilité de la détection et à la reproductibilité des mesures puisque, d'un échantillon à l'autre, le degré d'avancement de la réaction pourrait varier. Un préleveur en ligne doit donc favoriser les cinétiques des réactions de dérivation mais aussi réaliser les prélèvements et les mesures sur des pas de temps parfaitement réguliers afin d'atteindre toujours le même niveau d'avancement de la réaction de dérivation.

Un préleveur en ligne doit être équipé d'un module d'injection directe de l'échantillon après son prélèvement. L'analyse des échantillons liquides en chromatographie en phase gazeuse nécessite un traitement d'échantillon avant analyse (solvant de prélèvement souvent non compatible avec l'analyse GC), ce qui handicape cette technique pour les mesures en ligne. Ces observations nous ont conduit à retenir la chromatographie en phase liquide pour cette étude. L'utilisation d'eau ou d'acétonitrile comme liquide de prélèvement, permet, en effet, une injection directe de l'échantillon dans l'outil analytique. Cette stratégie réduit ainsi tout risque de contamination éventuelle (Schlitt, 1997) et toute étape supplémentaire de traitement d'échantillon au préalable de l'analyse (extraction liquide-liquide, évaporation et reconcentration d'échantillon dans un solvant adéquat) pouvant induire une perte des composés cibles. L'injection directe de l'échantillon après prélèvement permet également de limiter les problèmes relatifs à la conservation des échantillons (détérioration possible des dérivés formés au cours du temps). La figure I-1 présente le dispositif de terrain envisagé pour la mesure en ligne des composés carbonylés atmosphériques.

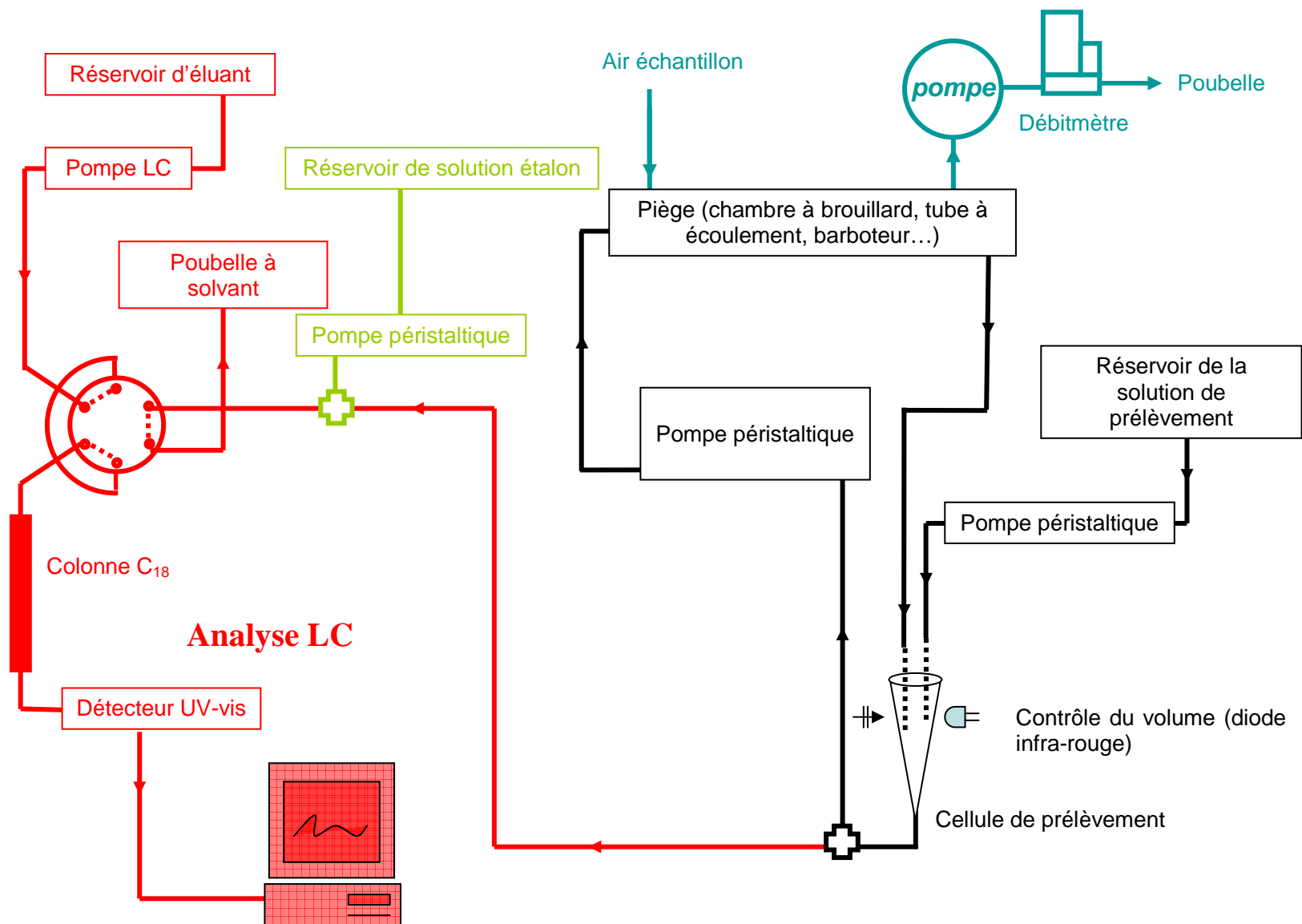


Figure I-1. Schéma général du préleveur en phase liquide pour l'analyse en continu des composés carbonylés atmosphériques.

II-2. Evaluation des dispositifs de prélèvement en phase liquide pour une mesure en ligne

L'architecture du collecteur étant définie, il a fallu choisir le type de piège (tube à écoulement, chambre à brouillard...) dans lequel seront effectués les prélèvements mais aussi choisir le réactif qui permettrait d'optimiser les rendements de prélèvement. Pour atteindre ces deux objectifs, un modèle mathématique simulant les processus d'échantillonnage et permettant le calcul des efficacités de collection théoriques (*EC*) et des facteurs d'enrichissement (*FE*) a été spécifiquement développé. Le modèle a été adapté aux spécificités de deux types de collecteur : le tube à écoulement et la chambre à brouillard. Les données d'entrée du modèle sont les conditions expérimentales de prélèvement : température, volume de liquide de prélèvement, débit du gaz à échantillonner, cinétique de la réaction de dérivation, solubilité du composé carbonyle étudié... Mon travail a été de calibrer le modèle proposé à partir de prélèvements effectués dans des conditions contrôlées de laboratoire. Les composés carbonyles étudiés sont les composés carbonyles les plus abondants dans l'atmosphère et présentant des caractéristiques physico-chimiques différentes: 5 aldéhydes aliphatiques (formaldéhyde, acétaldéhyde, propionaldéhyde, butyraldéhyde et valéraldéhyde), 2 aldéhydes insaturés (crotonaldéhyde et acroléine), 1 aldéhyde aromatique (benzaldéhyde), 1 aldéhyde difonctionnel (glyoxal) et 1 cétone (acétone).

Les détails de la structure du modèle ont été présentés dans un article publié en 2005 dans *Atmospheric Environment* (François *et al.*, 2005). Dans ce même article, les résultats des expérimentations de laboratoire et de la modélisation sont discutés afin d'identifier le piège le plus adapté à un analyseur en ligne.

Comparative study of glass tube and mist chamber sampling techniques for the analysis of gaseous carbonyl compounds

Stéphanie François*, Véronique Perraud, Maryline Pflieger,
Anne Monod, Henri Wortham

Laboratoire Chimie Environnement, Université de Provence, case courrier 29, 3 place Victor Hugo, 13331 Marseille, Cedex 03, France

Received 27 May 2005; received in revised form 15 July 2005; accepted 26 July 2005

Abstract

In this work, glass tube and mist chamber sampling techniques using 2,4-dinitrophenylhydrazine as derivative agent for the analysis of gaseous carbonyl compounds are compared. Trapping efficiencies of formaldehyde, acetaldehyde, propionaldehyde, acetone, acrolein, glyoxal, crotonaldehyde, benzaldehyde, butyraldehyde and valeraldehyde are experimentally determined using a gas-phase generator. In addition to generalise our results to all atmospheric gaseous compounds and derivative agents, theoretical trapping efficiencies and enrichment factors are expressed taking into account mechanisms involved in the two kinds of traps. Theoretical and experimental results show that, as expected, the trapping efficiencies of the glass tube depend mainly on solubility of compounds. The results provide new information and better understanding of phenomena occurring in the mist chamber and the ability of this sampler to concentrate the samples. Hence, the mist chamber is the more convenient sampling method when the trapping is associated to a fast derivatisation of the compounds and the glass tube technique must be used to trap atmospheric compounds without simultaneous derivatisation.

© 2005 Elsevier Ltd. All rights reserved.

Keywords: Glass tube; Mist chamber; Simulation; Trapping efficiencies; Enrichment factors

1. Introduction

Carbonyl compounds are considered as important photooxidation products of the atmospheric gas-phase. Thus to improve our understanding of atmospheric processes, it is essential to carry out their quantification (Atkinson and Arey, 2003). Since the 1980s numerous analytical methods for measurement of aldehydes and ketones in ambient air have been described in literature. The methods most commonly used are based on simulta-

neous derivatisation and sampling of carbonyl compounds followed by an analysis of the derivative products by gas or liquid chromatography (Vairavamurthy et al., 1992; Lehmpuhl and Birks, 1996; Houdier et al., 1999, 2000; Spaulding et al., 2002; Possanzini et al., 2003). This methodology makes it possible to carry out a specific sampling of atmospheric carbonyl compounds and reduces the sampling and conservation artefacts induced by reaction with atmospheric oxidants. The trapping techniques most commonly practiced are an impinger containing a cooled solution of the derivative agent in an organic solvent and solid sorbents coated with the derivative agent. However because of the low trapping efficiency of the impinger technique, two traps need to

*Corresponding author. Tel.: +33 491 106 717;
fax: +33 491 106 377.

E-mail address: francoisphanie@yahoo.fr (S. François).

be connected in series to obtain satisfactory trapping efficiencies (Baez et al., 1995; Büldt and Karst, 1997). With solid sorbents, better trapping efficiencies are obtained but dramatic positive or negative interferences by ozone have been identified (Garcia-Alonso and Perez-Pastor, 1998; Pires and Carvalho, 1998). Currently, the use of an ozone scavenger in conjunction with coated solid sorbents is recommended despite the sorption of some carbonyl compounds onto this scavenger (Spaulding et al., 2002). Because of the drawback in the use of coated solid sorbent, new sampling techniques, such as cryotrap, mist chambers and glass tubes, free from ozone artefacts and using on-line derivatisation of the carbonyl compounds were developed. While high trapping efficiencies are obtained with cryotrap, its coating procedure by the derivative agent and the subsequent dissolution of the sample collected are time consuming. In addition, the interference by ozone has not yet been quantified (Van den Bergh et al., 2000). On the other hand, mist chamber and glass tube sampling techniques are more convenient and, as with the impinger technique, interference by ozone is expected to be negligible. Furthermore, compared to the impinger technique, higher trapping efficiencies are obtained with the mist chamber and the glass tube techniques. In spite of this improvement, the trapping efficiency of the lower soluble carbonyls remains insufficient in an aqueous trapping solution (Lee and Zhou, 1993; Spaulding et al., 2002). As observed with the impinger technique, the use of a cooled organic solution as a trapping solution has to increase significantly the dissolution, and consequently the trapping efficiencies of the lower soluble compounds. Thus, according to literature, the mist chamber and the glass tube seem to be the two promising techniques for the atmospheric carbonyl compounds. So that, in this paper, mist chamber and glass tube sampling techniques for 10 gaseous carbonyl compounds, chosen for their atmospheric relevant, are tested and compared under controlled laboratory conditions (formaldehyde, acetaldehyde, propionaldehyde, acetone, acrolein, glyoxal, crotonaldehyde, benzaldehyde, butyraldehyde and valeraldehyde).

2. Material and methods

The method tested is based on the trapping of carbonyl compounds in a cooled liquid solution of 2,4-dinitrophenylhydrazine (2,4-DNPH). It is chosen because: (1) it induces a negligible contamination of blanks and it forms stable reaction products over a period of at least 1 week (Lipari and Swarin, 1982), (2) the reactions with carbonyl compounds occur rapidly (apparent derivatisation reaction rate constant of about 0.03 min^{-1} both for aldehydes and ketones, Lee and Zhou, 1993).

Coupled with an integrative sampling method, this avoids saturating the trapping solution with the compound under study and improves the trapping efficiencies.

2.1. Analytical method

The carbonyl 2,4-dinitrophenyl hydrazones are analysed using high-pressure liquid chromatography coupled to an UV–visible detector as describe previously (Smith et al., 1989). The carbonyl 2,4-dinitrophenyl hydrazones are synthesised as previously described (Levart and Veber, 2001) using 2,4-DNPH purified by multiple re-crystallisations (Tejada, 1986). Purity check and confirmation of the hydrazone structure, especially for glyoxal derivatives, are carried out by LC-mass spectrometry. The results give di-hydrazone of glyoxal. The analytical detection limits in trapping solutions ranges from 1.3×10^{-8} to $4.4 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ and are coupled to standard deviation less than 8% (Table 1).

2.2. Glass tube sampling technique

The glass tube sampler is composed of by a Pyrex tube in which the trapping solution and the atmospheric air are simultaneously introduced (Fig. 1). The trapping solution is prepared by dissolving 0.04 g of the purified 2,4-DNPH crystals in 1 L of acidified ($0.13 \text{ mol L}^{-1} \text{ HCl}$) acetonitrile and is stored in the dark at 4°C . The gas and liquid flow rates ($d_{\text{gas}} = 2 \text{ L min}^{-1}$ and $d_{\text{liq}} = 2 \text{ mL min}^{-1}$, respectively) have previously been optimised to coat a continuous and regular liquid film onto the tube (François et al., 2005). It forms an interface higher than 16 cm^2 , which promotes the transfer of the gaseous carbonyl compounds towards the trapping solution (Table 2). At the outlet of the tube, the liquid and gas phases are separated (Fig. 1). To increase the

Table 1
Detection limits and relative standard deviations of the analytical method

Carbonyl compounds	Detection limits (mol L^{-1})	Standard deviations (%) ^a
Glyoxal	1.3×10^{-8}	5
Formaldehyde	3.2×10^{-8}	6
Crotonaldehyde	3.6×10^{-8}	6
Benzaldehyde	2.6×10^{-8}	7
Acetone	2.9×10^{-8}	6
Acetaldehyde	4.4×10^{-8}	8
Propionaldehyde	3.2×10^{-8}	8
Butyraldehyde	4.2×10^{-8}	8
Acrolein	4.5×10^{-8}	5
Valeraldehyde	3.1×10^{-8}	7

^aDefine as three time the relative standard deviation of analytical blanks.

solubility of the gas and the trapping efficiencies, the tube and the trapping solution are placed in a thermostated enclosure at $6\text{ }^{\circ}\text{C}\pm 2$. After sampling, the samples are stored at $4\text{ }^{\circ}\text{C}$ in the dark during 24 h prior to analysis.

The experimental relative trapping efficiency of the glass tube (TE_{GTexp}) is calculated using two identical traps placed in series according to the following equation:

$$TE_{\text{GTexp}} = \frac{Q_{\text{Tube1}} - Q_{\text{Tube2}}}{Q_{\text{Tube1}}}, \tag{1}$$

where Q_{Tube1} and Q_{Tube2} (mol L^{-1}) are the amount of carbonyl compounds trapped in the first and the second tubes, respectively. The compounds under study are formaldehyde, acetaldehyde, acrolein, glyoxal, crotonaldehyde, benzaldehyde, butyraldehyde and valeraldehyde. The results obtained are the mean values of four consecutive tests, involving both a blank of the

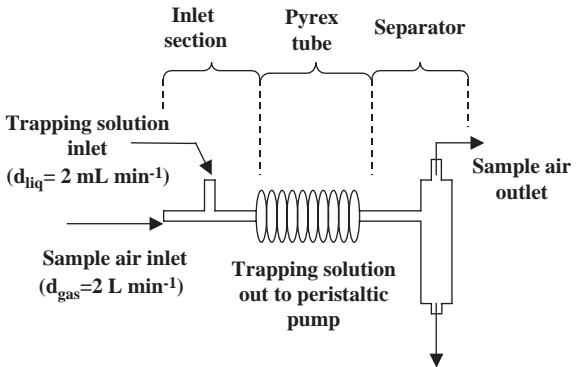


Fig. 1. Trapping glass tube sampling technique. Trapping solution: see Section 2.2; trapping temperature: $6\text{ }^{\circ}\text{C}\pm 2$ (279 K).

experimental device (collection time of 30 min) and an experiment (collection time of 30 min). When no signal is observed in the second trap, trapping efficiencies are calculated by using, for the Q_{Tube2} value in Eq. (1), the analytical detection limits divided by a factor two.

2.3. Mist chamber sampling technique

The trap consists in a glass mist chamber divided into three parts, named reservoir, reaction chamber and exhaust, respectively (Fig. 2). The detailed operating procedure for this kind of mist chamber has been presented in previous papers by various authors (Cofer and Edahl, 1986; Vairavamurthy et al., 1992). During our experiments, the mist chamber is filled with $V = 25\text{ mL}$ of trapping solution, which is prepared by dissolving 0.04 g of the purified 2,4-DNPH crystals in 1 L of an acidified ($0.13\text{ mol L}^{-1}\text{ HCl}$) mixture (50%/50%) of purified water and acetonitrile. The atmospheric sample is introduced at a flow rate of $d_{\text{gas}} = 2\text{ L min}^{-1}$. The trapping solution is aspirated from the reservoir at about $d = 2\text{ mL min}^{-1}$ (Cofer and Edahl, 1986). Under these conditions, a fine mist (composed of about 1 mL of trapping solution, Table 2) is obtained with droplet diameters which ranging between 3 and $7\text{ }\mu\text{m}$ (Stratton et al., 2001). This provides a gas–liquid interface higher than 8500 cm^2 (Table 2). During sampling, the trap is placed in a thermostated enclosure at $6\text{ }^{\circ}\text{C}\pm 2$ to increase the solubility and the trapping efficiencies. After collection, the volume of the sample is adjusted to 25 mL with fresh trapping solution (stored in the dark at $4\text{ }^{\circ}\text{C}$) and then the samples undergo the same processing as the one applied to the glass tube samples.

Contrary to those of the glass tube the trapping efficiencies of the mist chamber could not be determined by placing two traps in series because with this method we assume that the two traps are identical. This

Table 2
Geometrical and sampling characteristics of the traps

Glass tube sampling technique		Mist chamber sampling technique	
Length (cm)	50	Reaction chamber volume (cm^3)	80
Internal diameter (cm)	0.2	Mist volume (cm^3)	1
Tube volume (cm^3)	1.57	Drop diameter (cm) ^a	3×10^{-4} – 7×10^{-4}
Liquid film thickness (cm) ^b	5×10^{-2} – 9×10^{-6}	Drop area (cm^2) ^c	2.8×10^{-7} – 1.5×10^{-6}
Tube volume with liquid film (cm^3)	0.39–1.57	Drop volume (cm^3) ^c	1.4×10^{-11} – 1.8×10^{-10}
Gas–liquid surface exchange (cm^2)	16–31	Drop number in mist	7.0×10^{10} – 5.6×10^9
Gas residence time (s) ^d	0.01–0.05	Gas–liquid surface exchange (cm^2)	20000–8500
		Gas residence time (s) ^d	2.4

^aAccording to Stratton et al. (2001).
^bValues representing, respectively, higher and lower expected thickness.
^cCalculated assuming spherical droplet.
^dWith $d_{\text{gas}} = 2\text{ L min}^{-1}$.

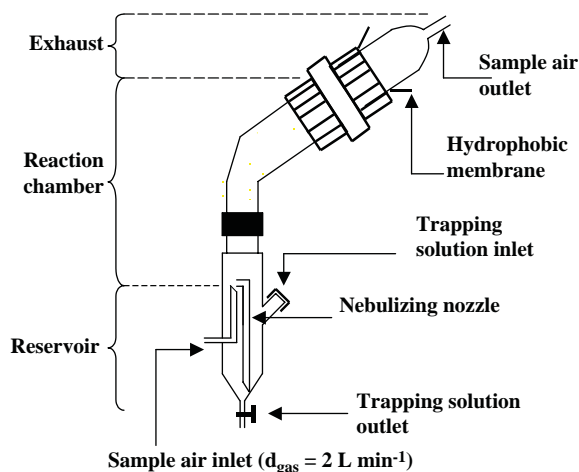


Fig. 2. Mist chamber sampling technique. Trapping solution: see section 2.3; trapping temperature: $6^{\circ}\text{C} \pm 2$ (279 K); hydrophobic membrane: $1.2\text{ }\mu\text{m}$ diameter pore size PTFE filter.

condition is not fulfilled with the mist chamber because the hydrophobic membrane of the first trap (Fig. 2) induces an important pressure drop in the second trap. Because the size of the droplet generated depends on the pressure in the trap, the droplets are smaller in the second trap and this increases the gas–liquid interface as well as the trapping efficiency. To bypass this difficulty, the calibration of the mist chamber is performed by determining accurately the quantity of carbonyl compounds outgoing from the trap. This determination is carried out by using two glass tubes placed in series, as described above. Knowing the quantity of carbonyls trapped in the mist chamber and in the two glass tubes, the experimental relative trapping efficiency of the mist chamber (TE_{MCexp}) can be calculated using the following equation:

$$\text{TE}_{\text{MCexp}} = \frac{\text{TE}_{\text{GTex}} Q_{\text{Mist}}}{\text{TE}_{\text{GTex}} Q_{\text{Mist}} + Q_{\text{Tubel}}}, \quad (2)$$

where Q_{Mist} and Q_{Tubel} (mol L^{-1}) are the amounts of carbonyl compounds trapped in the mist chamber and in the first glass tube, respectively and TE_{GTex} is the trapping efficiency of the glass tubes calculated by using Eq. (1). The compounds under study are those studied in the glass tube plus acetone and propionaldehyde. The results obtained are the mean values of six consecutive tests, involving both a blank of the experimental device (collection time of 30 min) and an experiment (collection time of 30 min). When no signal is observed in the first glass tube, trapping efficiencies are calculated by using, for the Q_{Tubel} value in Eq. (2), the analytical detection limits divided by a factor two. In addition, because the mist chambers are custom made by a glass blower, they are not identical. To estimate the influence of these

differences on the trapping efficiencies, a new mist chamber is used for each test.

2.4. Generation of carbonyl compounds in the gas phase

To carry out the experiments on the various traps a continuous gas flux containing the carbonyl compounds at constant and controlled concentration is generated. The device is composed of a glass tube generator in which flow a highly concentrated aqueous solution of carbonyl compounds ($C_{\text{aqueous carbonyl}}$) and a flux of nitrogen. To avoid high pressure in the experimental device (generator and traps), the gas is not taken from a cylinder but from a Teflon bag. The glass tube, the flow rate of the carbonyl solution and N_2 flux are identical to those used to trap the gaseous carbonyl compounds (Fig. 1). However, the continuous generator is placed at ambient temperature to increase the liquid–gas mass transfer of carbonyl compounds. The gaseous concentration of the carbonyl compounds ($P_{\text{gaseous carbonyl}}$) is controlled by the Henry's law and depends both on the concentrations of the aqueous solution ($C_{\text{aqueous carbonyl}}$) and the experimental temperature. They are calculated using the following equation:

$$P_{\text{gaseous carbonyl}} = \left[\frac{1}{K_{\text{H}} + (1/r_{\text{liq/gas}} TR)} \right] C_{\text{aqueous carbonyl}}, \quad (3)$$

where K_{H} is the Henry's law constant of the compound under study ($\text{mol L}^{-1} \text{atm}^{-1}$), R is the ideal gas law constant ($R = 0.0826 \text{ L atm K}^{-1} \text{mol}^{-1}$), T is the experimental temperature (K) and $r_{\text{liq/gas}}$ is the ratio (dimensionless) between the volumes (or fluxes) of the liquid and gas phases ($r_{\text{liq/gas}} = d_{\text{liq}}/d_{\text{gas}}$). To perform our experiments a gas-phase concentration ranging between 13 and 31 ppbv is generated (Table 3). To carry out the blank of the experimental devices purified water is introduced instead the concentrated aqueous solution of carbonyl compounds into the glass tube generator.

3. Results and discussion

The mean values and the standard deviations of the trapping efficiencies for the two kinds of traps are given in Table 4. For the glass tube, the trapping efficiencies of the carbonyl compounds under study range between 94% and 99% with a standard deviation of less than 11% (Table 4). For the mist chamber, the results are less homogeneous. For the aliphatic compounds, the trapping efficiencies are equivalent to those obtained with the glass tube and range between 95% and 99% (Table 4). On the other hand, the trapping efficiencies of glyoxal, crotonaldehyde, benzaldehyde and acrolein are slightly lower and range between 77% and 87%

Table 3

Working conditions used to generate carbonyl compounds in the gas-phase

Carbonyl compounds	K_H at 25 °C (mol L ⁻¹ atm ⁻¹) ^a	$C_{\text{aqueous carbonyl}}$ (mol L ⁻¹) ^b	$P_{\text{gaseous carbonyl}}$ (ppbv) ^c
Glyoxal	3.6×10^5	1.0×10^{-2}	28
Formaldehyde	3×10^3 – 7×10^3	9.0×10^{-5}	29–13
Crotonaldehyde	51.0–60.0	3.0×10^{-6}	31–28
Benzaldehyde	35.0–42.0	2.5×10^{-6}	31–29
Acetone	22.0–35.0	1.5×10^{-6}	23–19
Acetaldehyde	9.9–17.0	1.0×10^{-6}	18–16
Propionaldehyde	13.0	1.5×10^{-6}	31
Butyraldehyde	5.5–9.6	1.5×10^{-6}	30–29
Acrolein	7.4–10.0	1.5×10^{-6}	29–28
Valeraldehyde	4.4–6.8	1.5×10^{-6}	31–29

^aMinimal and maximal values (Sander, 1999).^bConcentrated aqueous solution.^cGenerated gas-phase concentrations calculated from Eq. (3) ($r_{\text{liq/gas}} = 1.0 \times 10^{-3}$, $T = 298$ K).

Table 4

Glass tube and mist chamber experimental trapping efficiencies

Carbonyl compounds	TE _{GTexp} (%) ^a	TE _{MCexp} (%) ^b
Glyoxal	96 ± 11 ^c	81 ± 20
Formaldehyde	94 ± 7 ^c	99 ± 6
Crotonaldehyde	99 ± 6 ^c	86 ± 18
Benzaldehyde	99 ± 7 ^c	77 ± 17
Acetone	> 94 ^d	98 ± 7
Acetaldehyde	99 ± 9 ^c	98 ± 9
Propionaldehyde	> 94 ^d	99 ± 7
Butyraldehyde	99 ± 8 ^c	97 ± 15
Acrolein	98 ± 6 ^c	87 ± 19
Valeraldehyde	99 ± 8 ^c	95 ± 17

^aExperimental glass tube trapping efficiencies.^bCalculated mean values of experimental mist chamber trapping efficiencies.^cCalculated mean values and 2σ standard deviations from four tests and 2σ standard deviations from six tests.^dEstimated values, see text.

(Table 4). In addition, the results obtained with the mist chamber are more scattered with standard deviations ranging between 6% and 20% depending on the compound under study (Table 4). To explain these results, the mechanisms involved in the two kinds of traps need to be studied in detail.

3.1. Glass tube technique

With the glass tube technique the trapping efficiency depends both on the gas–liquid equilibrium constant of the compound under study and on the rate with which such equilibrium is established (Lee and Zhou, 1993). Assuming that the equilibrium is reached, the concentration in the liquid phase at the outlet of the trap (C_{GT})

and the theoretical trapping efficiency (TE_{GTtheo}) can be described as follows:

$$C_{\text{GT}} = \frac{K_S P_C}{1 + r_{\text{liq/gas}} R T K_S}, \quad (4)$$

$$\text{TE}_{\text{GTtheo}} = \frac{1}{1 + (1/r_{\text{liq/gas}} T R K_S)}, \quad (5)$$

where K_S is the gas–liquid equilibrium constant of the compound under study (mol L⁻¹ atm⁻¹), P_C is the concentration of the compound under study in the sampled gas-phase (atm) and T is the trapping temperature (K). R and $r_{\text{liq/gas}}$ are, respectively, the ideal gas law constant and the liquid/gas volume ratio previously described (see Section 2.4).

According to Eq. (5), high trapping efficiency is obtained when both the solubility of the compound under study in the trapping solution is high and the liquid/gas volume ratio is sufficient to obtain a significant gas–liquid mass transfer. Therefore the improvement of the trapping efficiency is reached by increasing these two parameters. The increase in the solubility can be obtained without any disadvantage by choosing the optimal liquid phase (i.e. an organic phase) and by working at a low temperature. On the other hand, the increase in the liquid/gas volume ratio must be used cautiously because the gas and liquid flow rates have been chosen in order to form a thin and continuous liquid film onto the glass tube and this, increases the gas–liquid surface exchange and favours the mass transfer between the two phases. Additionally, the gas and liquid flow rates control the residence time of the two phases in the glass tube during which the mass transfer occurs. Thus, a change in the liquid/gas volume ratio could make it difficult to reach equilibrium in the trap. In the present work, the gas flow rate used ($d_{\text{gas}} = 2 \text{ L min}^{-1}$) is similar to the maximal gas flow

rate recommended by Lazrus et al. (1986) to establish the gas–liquid equilibrium in the kind of glass tube used. On the other hand, the liquid flow rate used ($d_{\text{liq}} = 2 \text{ mL min}^{-1}$) is significantly higher than the fluxes commonly applied to the glass tube technique ($0.3\text{--}0.5 \text{ mL min}^{-1}$, Lazrus et al., 1986; Sauer et al., 1999; Riedel et al., 2000). According to the geometry of the glass tube, the fluxes of the liquid (d_{liq}) and gaseous (d_{gas}) phases and the estimation of the thickness of the liquid film, it is possible to calculate the gas–liquid surface exchange and the time of contact of the two phases inside the tube (Table 2). This latter corresponds to the shorter residence time of the two phases and ranges between 0.01 and 0.05 s depending on the thickness of the liquid film (Table 2).

To verify that these trapping conditions make it possible to establish the gas–liquid equilibrium, the experimental trapping efficiencies obtained by applying these conditions to the trapping device and presented in a previous paper (François et al., 2005) are compared to theoretical trapping efficiencies predicted by Eq. (5). Because in these previous works the trapping of gaseous hydroperoxides is carried out in an aqueous phase, the gas–liquid equilibrium constants (K_S) used in Eq. (5) are the Henry's Law constants (K_H). The results of the experimental and theoretical data are presented in Table 5. The trapping efficiencies obtained by Lazrus et al. (1986) are also reported. First we observe a very good correlation between experimental and theoretical

trapping efficiencies for each compound when trapping conditions are applied to the glass tube. This observation underlines that both the time of contact and the surface exchange make it possible to reach gas–liquid equilibrium. Nevertheless, if equilibrium is obtained, the trapping efficiencies obtained by the various authors are, sometimes, very different. Thus, for methyl hydroperoxide we observe that the experimental trapping efficiency obtained by François et al. (2005) is significantly higher than the one obtained by Lazrus et al. (1986). This difference can be explained by the lower trapping temperature and the higher liquid/gas volume ratio ($r_{\text{liq/gas}}$) used by François et al. (2005), which make it possible to dissolve a higher quantity of hydroperoxides (Table 5). According to Eq. (5), it is possible to estimate the influence of the liquid/gas volume ratio on the trapping efficiency and to generalise this result to all gaseous compounds. In this way, the results of a test of sensibility of the theoretical equation versus the gas–liquid equilibrium constant and liquid/gas volume ratio are presented in Table 6. For the highly soluble compounds (K_S higher than $10^4 \text{ mol L}^{-1} \text{ atm}^{-1}$) the liquid/gas volume ratio has no influence on the trapping efficiency because it is 100% for ratios ranging between 2.10^{-4} and 10^{-3} . On the other hand, for the less soluble compounds the liquid/gas volume ratio has a significant impact and this impact increases as the solubility decreases. It becomes essential for solubility of about $10^{-2} \text{ mol L}^{-1} \text{ atm}^{-1}$.

Table 5

Comparison of theoretical and experimental trapping efficiencies of the glass tube

	$K_H \text{ (mol L}^{-1} \text{ atm}^{-1})^{(1)}$	$\text{TE}_{\text{Gtexp}}^{(2)}$	$\text{TE}_{\text{Gttheo}}^{(3)}$
H_2O_2 (François et al., 2005, $T = 279 \text{ K}$, $r_{\text{liq/gas}} = 1.0 \times 10^{-3}$)	$6.09 \times 10^5\text{--}3.51 \times 10^5$	0.98 ± 0.02	1
MHP (François et al., 2005, $T = 279 \text{ K}$, $r_{\text{liq/gas}} = 1.0 \times 10^{-3}$)	$1.02 \times 10^3\text{--}1.01 \times 10^3$	0.96 ± 0.04	0.96
MHP (Lazrus et al., 1986, $T = 298 \text{ K}$, $r_{\text{liq/gas}} = 2.0 \times 10^{-4}$)	$3.10 \times 10^2\text{--}3.00 \times 10^2$	0.59	0.61–0.62
PAA (Lazrus et al., 1986, $T = 298 \text{ K}$, $r_{\text{liq/gas}} = 2.0 \times 10^{-4}$)	$8.40 \times 10^2\text{--}6.70 \times 10^2$	0.75	0.78–0.81

MHP: methyl hydroperoxide; PAA: peroxy acetic acid. (1) Minimal and maximal values (Sander, 1999). (2) Experimental trapping efficiencies obtained from previous studies. (3) Theoretical trapping efficiencies calculated with Eq. (5) taking into account experimental conditions used by the authors.

Table 6

Test of sensibility of the theoretical trapping efficiencies of the glass tube ($\text{TE}_{\text{GTtheo}}$) versus gas–liquid equilibrium constant (K_S) and liquid/gas volume ratio ($r_{\text{liq/gas}}$)

$K_S \text{ (mol L}^{-1} \text{ atm}^{-1})$		$r_{\text{liq/gas}}$			
		$2.0 \times 10^{-4} \text{ (1)}$	$3.0 \times 10^{-4} \text{ (2)}$	$4.0 \times 10^{-4} \text{ (3)}$	$1.0 \times 10^{-3} \text{ (4)}$
$\text{TE}_{\text{GTtheo}}$	1×10^5	1	1	1	1
	1×10^4	0.98	0.99	0.99	1
	1×10^3	0.83	0.88	0.91	0.96
	1×10^2	0.33	0.42	0.50	0.71

Calculated from Eq. (5) with $T = 298 \text{ K}$; (1) Lazrus et al. (1986); (2) Sauer et al. (1999); (3) Riedel et al. (2000); (4) this work.

Because the trapping conditions and the device used by François et al. (2005) for the sampling of gaseous hydroperoxides are identical to those used in the present work we can assert that the equilibrium conditions are fulfilled for the trapping of carbonyl compounds. Moreover, according to the high experimental trapping efficiencies obtained with all carbonyl compounds under study, we can assert that the solubility of these compounds in acetonitrile at 6 °C is sufficient for a quantitative trapping. Finally, it is theoretically possible to estimate the trapping efficiencies of carbonyl compounds by using the Eq. (5) and in this manner, forecast the trapping efficiencies of compounds not studied experimentally such as acetone and propionaldehyde. Unfortunately, the solubility of these compounds in acetonitrile at 6 °C is not known. Nevertheless, by analogy with the solubility of carbonyl compounds in water, we can assume that these two compounds have a solubility in acetonitrile at 6 °C similar to/or higher than those of the carbonyl compounds listed in Table 4. Thus, the trapping efficiencies of acetone and propionaldehyde are, at least, equal to the lower experimental trapping efficiencies of the other carbonyl compounds i.e. 94% (Table 4).

3.2. Mist chamber technique

With the mist chamber technique, the conditions required to reach the gas–liquid equilibrium are fulfilled because the time of contact and the gas–liquid surface exchange are higher than those obtained with the glass tube technique (Table 2). Nevertheless, as presented above, experimental trapping efficiencies obtained with the mist chamber technique, especially for the non-aliphatic carbonyl compounds are lower and more scattered than those obtained with the glass tubes (Table 4). This larger variability of the results is not inherent to the technique but rather induces by the small geometrical differences existing between one mist chamber to another. Indeed, as presented above, mist chambers which are custom made by a glass blower, are replaced for each test included in a set of experiments. To explain the lower trapping efficiencies of the non-aliphatic carbonyl compounds, we have to study in detail the mechanisms which take place during sampling.

Because the mist chamber technique is an integrative sampling method, the phenomenon of trapping and derivatisation of the compound under study can occur simultaneously. Therefore the accumulation rate of compound dissolved in the trapping solution which has not yet reacted with the derivative agent ($dC_{MCdissolved}/dt$ in $\text{mol L}^{-1} \text{min}^{-1}$) can be described by the following equation:

$$\frac{dC_{MCdissolved}}{dt} = V_{\text{trap}} - V_{\text{derivate}} - V_{\text{spray}}, \quad (6)$$

where V_{trap} is the trapping rate of the gaseous compounds in the trapping solution, V_{derivate} is the derivatisation reaction rate of the compound under study and V_{spray} is the spraying rate of compound dissolved in the fraction of the trapping solution which is currently sprayed in the mist chamber ($\text{mol L}^{-1} \text{min}^{-1}$). Assuming that the gas–liquid equilibrium is reached during spraying and that the concentration of the compound under study is constant during an experiment, the three terms of Eq. (6) can be calculated as follows:

$$V_{\text{trap}} = \frac{C_{\text{mist-equilibrium}}d}{V} = \frac{K_S d [P_C d_{\text{gas}} + RT d C_{MCdissolved}]}{V [d_{\text{gas}} + dRT K_S]}, \quad (7)$$

$$V_{\text{derivate}} = K_D C_{MCdissolved}, \quad (8)$$

$$V_{\text{spray}} = \frac{C_{MCdissolved}d}{V}, \quad (9)$$

where $C_{\text{mist-equilibrium}}$ is the concentration of the compound under study in the mist droplets at the gas–liquid equilibrium (mol L^{-1}), d is both the spraying flow rate (from the reservoir to the reaction chamber) and the deposition flow rate (from the reaction chamber to the reservoir) of the mist droplets formed (L min^{-1}), V is the volume of the trapping solution in the mist chamber (L) and d_{gas} is the flow rate of the sampled gas phase (L min^{-1}). $C_{MCdissolved}$ is the concentration of the compound under study dissolved in the trapping solution contained in the mist chamber which has not yet reacted with the derivative agent. K_S , P_C , T and R are, respectively, the gas–liquid equilibrium constant, the concentration of the sampled gas, the trapping temperature and the ideal gas law constant as previously described (Sections 2.4 and 3.1). Finally, K_D is the apparent derivatisation reaction rate constant (min^{-1}) and is equal to the derivatisation reaction rate constant (k) of the compound under study multiplied by the concentration of the derivative agent in the trapping solution. Because the derivative agent is present in great excess in the trapping solution, K_D is a constant in our operating conditions.

By using Eqs. (6)–(9), the concentration, time dependent, of the compound under study dissolved in the trapping solution contained in the mist chamber which has not yet reacted with the derivative agent ($C_{MCdissolved}(t)$, mol L^{-1}) can be calculated according to Eq. (10).

$$C_{MCdissolved}(t) = Y[1 - \exp^{-Xt}], \quad (10)$$

where

$$X = VK_D + d - \frac{K_S d^2 RT}{d_{\text{gas}} + dRT K_S} \quad (11)$$

and

$$Y = \frac{K_S d P_C d_{\text{gas}}}{XV[d_{\text{gas}} + dRTK_S]} \quad (12)$$

By using Eqs. (8) and (10), the concentration, time dependent, of the compound under study dissolved in the trapping solution contained in the mist chamber which has already reacted with the derivative agent ($C_{\text{MCderivate}}(t)$, mol L^{-1}) can be calculated according to Eq. (13).

$$C_{\text{MCderivate}}(t) = Y[XK_D t + K_D \exp^{-Xt} - K_D]. \quad (13)$$

Finally, the theoretical trapping efficiency of the mist chamber technique is calculated using the following equation:

$$\text{TE}_{\text{MCtheo}} = \frac{RTV[C_{\text{MCdissolved}}(t) + C_{\text{MCderivate}}(t)]}{P_C d_{\text{gas}} t} \quad (14)$$

To validate Eq. (14), theoretical trapping efficiencies are compared to experimental trapping efficiencies of several gaseous compounds previously measured by various authors. This work is performed using experimental results obtained for the trapping in water of gaseous methyl hydroperoxide without derivatisation (Jackson and Hewitt, 1996) and gaseous carbonyl compounds derivated with *O*-(2,3,4,5,6-pentafluorobenzyl)hydroxylamine (PFBHA, Spaulding et al., 2002) and 2,4-DNPH (Cofer and Edahl, 1986). Theoretical trapping efficiencies are calculated using the experimental parameters (V , d_{gas} , T and t) used by the authors and a spraying flow rate (i.e. d in Eqs. (6)–(14)) of 2 mL min^{-1} according to Cofer and Edahl (1986). The apparent derivatisation reaction rate constant (K_D) between 2,4-DNPH and formaldehyde is determined according to a reaction rate experimentally observed by Cofer and Edahl (1986). The apparent derivatisation reaction rate constants with PFBHA are determined according to literature (Le Lacheur et al., 1993) and taking into account the experimental concentration of the derivative

agent used by Spaulding et al. (2002). So that, the apparent derivatisation reaction rate constant of glyoxal with the PFBHA are 0.9 min^{-1} . Due to lack of data in literature, the reaction rate constant of glyoxal with PFBHA is used for all the carbonyl compounds under study. This hypothesis is realistic because Le Lacheur et al. (1993) have shown that the reactivity of PFBHA is strongly similar for the aliphatic carbonyl compounds. The experimental and theoretical trapping efficiencies of methyl hydroperoxide, formaldehyde (with the 2,4-DNPH and the PFBHA as derivative agent), hydroxyacetone, glycolaldehyde, glyoxal and methylglyoxal (with the PFBHA) are presented in Table 7. Good agreement is obtained between the theoretical and the experimental trapping efficiencies for methyl hydroperoxide and formaldehyde with all derivative agents under use as well as for hydroxyacetone, glycolaldehyde and methylglyoxal with PFBHA. However, the theoretical value of glyoxal reacting with PFBHA is significantly higher than the experimental results obtained by Spaulding et al. (2002) (Table 7). This disagreement is probably due to the volatilisation of the glyoxal after reaction with PFBHA because it was shown that the glyoxal PFBHA-derivative is less soluble than glyoxal (Destailats and Charles, 2002). In addition, a part of this disagreement could be induced by a partial derivatisation of glyoxal in aqueous phase. Indeed, the reaction of this di-carbonyl compound with derivative agent produces several derivative products. Unfortunately, we have no way to estimate the importance of these various artefacts and glyoxal was discarded from the list of compounds used to validate the model. Therefore, the harmony observed for all the other compounds associated with all derivative agents under study, shows that the model allows an accurate estimation of the trapping efficiencies of the mist chamber technique.

According to the model, the trapping efficiency depends on the solubility and the derivatisation reaction

Table 7
Comparison of experimental and theoretical mist chamber trapping efficiencies

	K_H at 25 °C ($\text{mol L}^{-1} \text{ atm}^{-1}$) ⁽¹⁾	TE_{Mexp} ⁽²⁾	$\text{TE}_{\text{MCtheo}}$ ⁽³⁾
MHP (Jackson and Hewitt, 1996)	3.10×10^2 – 3.00×10^2	0.40 ± 0.02	0.41–0.42
Formaldehyde (2,4-DNPH, Cofer and Edahl, 1986)	3.00×10^3 – 7.00×10^3	0.90	0.83–0.92
Formaldehyde (PFBHA, Spaulding et al., 2002)	3.00×10^3 – 7.00×10^3	0.84 ± 0.12	0.80–0.90
Hydroxyacetone (PFBHA, Spaulding et al., 2002)	2.93×10^3	0.84 ± 0.14	0.80
Glycolaldehyde (PFBHA, Spaulding et al., 2002)	4.10×10^4	0.93 ± 0.06	0.98
Glyoxal (PFBHA, Spaulding et al., 2002)	3.60×10^5	0.78 ± 0.20	0.99
Methylglyoxal (PFBHA, Spaulding et al., 2002)	3.70×10^3	0.85 ± 0.04	0.84

MHP: methyl hydroperoxide; (1) minimal and maximal values (Sander, 1999); (2) experimental trapping efficiencies obtained from previous studies; (3) theoretical trapping efficiencies calculated from Eq. (14) with $d = 2 \text{ mL min}^{-1}$ and experimental conditions used by Jackson and Hewitt (1996) ($V = 5 \text{ mL}$, $d_{\text{gas}} = 4 \text{ L min}^{-1}$, $T = 298 \text{ K}$, $t = 30 \text{ min}$, $K_D = 0 \text{ min}^{-1}$), Cofer and Edahl (1986) ($V = 6 \text{ mL}$, $d_{\text{gas}} = 7.5 \text{ L min}^{-1}$, $T = 298 \text{ K}$, $t = 20 \text{ min}$, $K_D = 0.02 \text{ min}^{-1}$) or Spaulding et al. (2002) ($V = 10 \text{ mL}$, $d_{\text{gas}} = 30 \text{ L min}^{-1}$, $T = 298 \text{ K}$, $t = 10 \text{ min}$, $K_D = 0.9 \text{ min}^{-1}$).

rate of the compound under study, as well as the volume of the trapping solution, the sample gas flow rate and sampling time. The impact of these parameters can be observed in Fig. 3, where trapping efficiencies versus time for various values of K_S , K_D , V and d_{gas} are simulated. The increase of the solubility or that of the derivatisation reaction rate induces an increase in the trapping efficiency (Fig. 3). The impact of solubility on trapping efficiency is the result of the low saturation of the trapping solution with the compound under study as the sampling process continues. This saturation can be avoided or at least delayed by the phenomenon of derivatisation of the trapped compounds. Nevertheless, this sensibility to solubility and derivatisation reaction rate is mainly observed with the experimental conditions (V and d_{gas}) used by Cofer and Edahl (1986) and it increases with sampling duration (Fig. 3b and d). It is due to two phenomena: (1) since the flux of the trapping solution (d) and the concentration of the compound under study in the gas-phase are equivalent in both cases, an increase of the sampled gas flow rate (d_{gas}) induces an increase in the amount of compound to be

trapped per volume unit of trapping solution. Nevertheless, in both experiments, the quantity trapped is limited by the gas–liquid equilibrium constant (K_S) hence a lower trapping efficiency is obtained using Cofer's parameters, (2) the ratio V/d_{gas} is lower using Cofer's experimental conditions. Consequently, the residence time of the trapping solution in the reservoir of the mist chamber is lower and its frequency of spraying is higher. Thus, the time available for the derivatisation of the dissolved compound between two spraying is lower and the efficiency of the phenomenon of derivatisation is lower.

Our experimental results can be investigated in the light of this new understanding of the phenomena occurring in the mist chamber. The lower trapping efficiencies of benzaldehyde, crotonaldehyde and acrolein cannot be explained by a slightly lower solubility of these carbonyl compounds. On the other hand, it appears that a lower derivatisation reaction rate of these three compounds could explain their lower trapping efficiencies. For glyoxal, according to its high solubility, a high trapping efficiency should be obtained

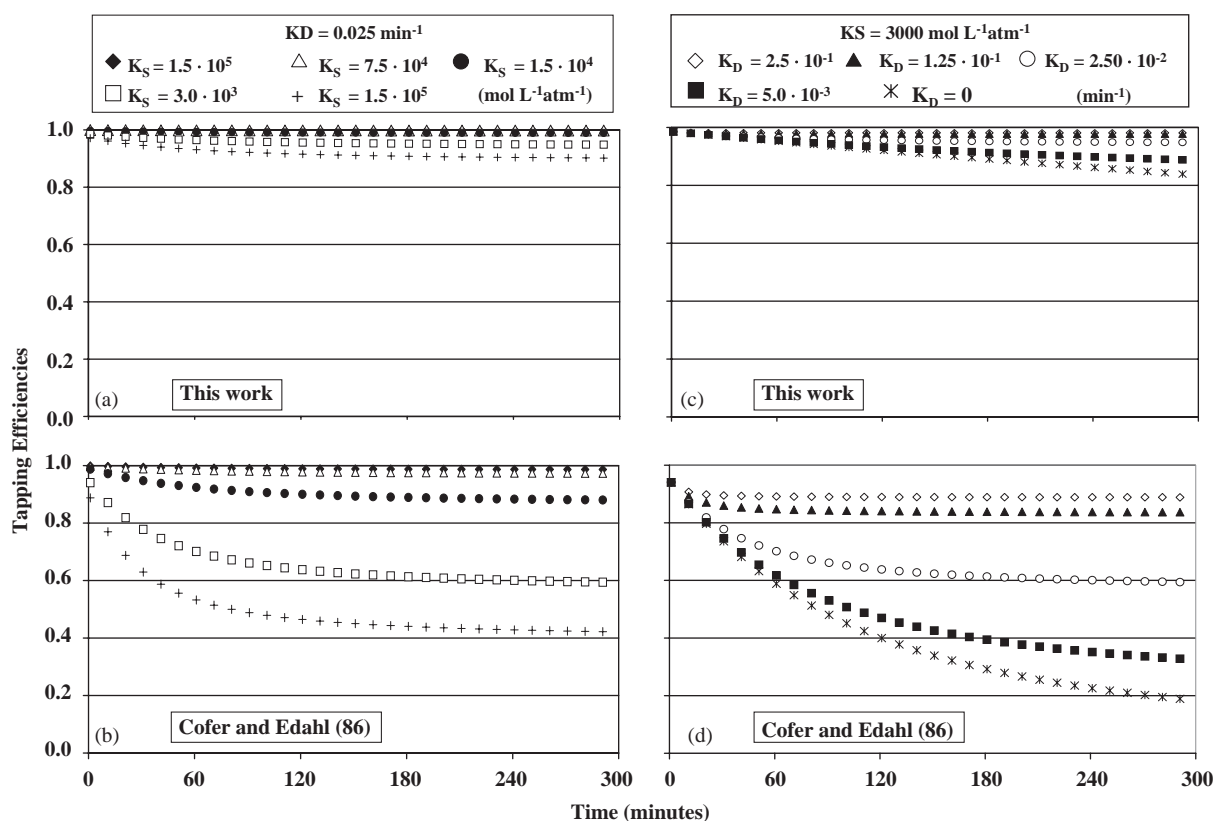


Fig. 3. Time evolution of the trapping efficiencies of the mist chamber technique versus gas–liquid equilibrium constant (K_S) and derivatisation reaction rate constant (K_D) assuming the trapping conditions used by Cofer and Edahl (1986) ($V = 6 \text{ mL}$ and $d_{\text{gas}} = 7.5 \text{ L min}^{-1}$) and in the present work ($V = 25 \text{ mL}$ and $d_{\text{gas}} = 2 \text{ L min}^{-1}$). Theoretical trapping efficiencies calculated from Eq. (14) with $d = 2 \text{ mL min}^{-1}$, $T = 279 \text{ K}$.

whatever its kinetic rate of derivatisation. By analogy with the phenomena observed with the PFBHA (Destailats and Charles, 2002) and discussed above, the low experimental trapping efficiency obtained could be explained by a loss by volatilisation of the glyoxal DNPH-derivative or by the formation of several derivatives.

3.3. Comparison of the traps

The following comparison between the two traps is carried out using only the results of the models in order to work under similar conditions with the two traps (same carbonyl compounds, same solvent, same derivative agent, etc.). The trapping efficiencies of the glass tube depend mainly on the solubility of the compound under study while the performances of the mist chambers are controlled both by the solubility and the kinetic rate of derivatisation. The choice of one of these samplers must be carried out according to this difference as well as the relative enrichment factor (EF), which compares the capability of the mist chamber to concentrate the compound under study using the glass tube as reference method. This latter parameter is calculated as follows:

$$EF = \frac{C_{MCdissolved}(t) + C_{MCDerivate}(t)}{C_{GT}}, \quad (15)$$

where C_{GT} , $C_{MCdissolved}(t)$ and $C_{MCDerivate}(t)$ have been previously described (Sections 3.1 and 3.2). The calculations are carried out for both the higher ($K_S = 5000 \text{ mol L}^{-1} \text{ atm}^{-1}$) and lower ($K_S = 500 \text{ mol L}^{-1} \text{ atm}^{-1}$) soluble compounds assuming our experimental conditions ($r_{liq/gas} = 1 \times 10^{-3}$, $T = 279 \text{ K}$, $V = 25 \text{ mL}$, $d_{gas} = 2 \text{ L min}^{-1}$ and $d = 2 \text{ mL min}^{-1}$) and a concentra-

tion in the sampled gas phase (P_c) of 10 ppbv. These K_S values were chosen because they are representative of the higher and lower solubility expected for the carbonyl compounds under study in a mixture of purified water and acetonitrile (Park et al., 2005). Furthermore, the impact of the derivatisation reaction rate on the trapping performances of the mist chamber is studied using $K_D = 0.025$ (corresponding to the lower expected values taking into account 2,4-DNPH concentrations used in this work and data of Lee and Zhou (1993) and $K_D = 0 \text{ min}^{-1}$. The results are presented in Fig. 4.

For the soluble compounds ($K_S = 5000 \text{ mol L}^{-1} \text{ atm}^{-1}$) and with all the derivatisation reaction rate constants, we observe that theoretical trapping efficiencies of the two samplers are similar and independent of the sampling time. On the other hand, because of the recirculation of the sampling solution in the mist chamber, the relative enrichment factor in this trap is high making it possible a relative increase of the concentration by a factor 9 for 2 h of sampling (Fig. 4a). According to these results and assuming a concentration of carbonyl compounds in the atmospheric gas phase of 10 ppbv and a sampling period of 2 h, the concentrations of derivative compounds in the trapping solutions of the glass tube and the mist chamber would be 4.30×10^{-7} and $4.00 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ respectively.

For the less soluble compounds, the trapping efficiency of the glass tube is satisfying and independent of the sampling time but according to the conditions presented above (concentration of gaseous carbonyl compounds, sampling time of 2 h, etc.), the concentrations of derivative compounds in the trapping solution is $4.00 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$. With the mist chamber, the trapping efficiency decreases with the sampling time and this

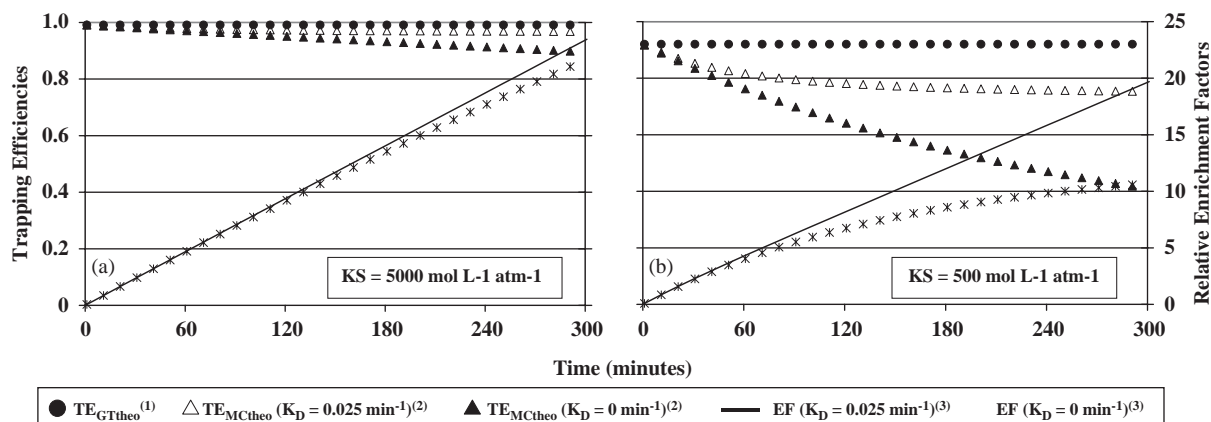


Fig. 4. Comparative study of glass tube and mist chamber trapping performances (trapping efficiencies scale on the left, enrichment factor scale on the right). (1) Theoretical glass tube trapping efficiencies calculated with Eq. (5) taking into account our experimental conditions ($r_{liq/gas} = 1 \times 10^{-3}$ and $T = 279 \text{ K}$). (2) Theoretical mist chamber trapping efficiencies calculated with Eq. (14) taking into account our experimental conditions ($d_{gas} = 2 \text{ L min}^{-1}$, $V = 25 \text{ mL}$, $T = 279 \text{ K}$ and $d = 2 \text{ mL min}^{-1}$). (3) Relative enrichment factors calculated with Eq. (15) taking into account our experimental conditions.

decrease is strongly influenced by the derivatisation reaction rate constant (Fig. 4b). Nevertheless, the mist chamber makes it possible to increase the concentrations of derivative products in the trapping solution up to $3.00 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ (corresponding to a relative enrichment factor of 8) for 2 h of sampling of a gas phase at a concentration of 10 ppbv.

These theoretical results show that the mist chamber makes it possible to concentrate the samples even for the less soluble compounds. Assuming our analytical detections limits (Table 2), a sampling time of 2 h, an apparent derivatisation reaction rate constant of 0.025 min^{-1} and theoretical trapping efficiencies (calculated with the model) of 0.97 and 0.78 for $K_S = 5000$ and $500 \text{ mol L}^{-1} \text{ atm}^{-1}$, respectively, the detection limits in the atmospheric gas phase using a mist chamber would range between 0.03 and 0.15 ppbv. These concentrations would correspond to the concentrations measured in rural atmospheres (Shepson et al., 1991). Using the glass tube the trapping solution goes through the trap only once. This does not make it possible to concentrate the samples and the detection limit in the atmospheric gas phase range between 0.3 and 1.2 ppbv depending on the compounds under study. Thus, this last technique has to be coupled with a sensitive analytical method or to a concentration step prior analysis.

Acknowledgements

The authors wish to thank Agence De l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie (ADEME) and Région Provence Alpes Côte d'Azur for supporting this research.

References

- Atkinson, R., Arey, J., 2003. Atmospheric degradation of volatile organic compounds. *Chemical Review* 103, 4605–4638.
- Baez, A.P., Belmont, R., Padilla, H., 1995. Measurements of formaldehyde and acetaldehyde in the atmosphere of Mexico city. *Environmental Pollution* 89 (2), 163–167.
- Büldt, A., Karst, U., 1997. 1-methyl-1-(2,4-dinitrophenyl)hydrazine as a new reagent for the HPLC determination of aldehydes. *Analytical Chemistry* 69, 3617–3622.
- Cofer, W.R., Edahl, R.A., 1986. A new technique for collection, concentration and determination of gaseous tropospheric formaldehyde. *Atmospheric Environment* 20 (5), 979–984.
- Destailats, H., Charles, M.J., 2002. Henry's law constants of carbonyl-pentafluorobenzyl hydroxylamine (PFBHA) derivatives in aqueous solution. *Journal of Chemical and Engineering Data* 47, 1481–1487.
- François, S., Sowka, I., Monod, A., Temime-Roussel, B., Laugier, J.M., Wortham, H., 2005. Development of an online analyzer of atmospheric H_2O_2 and several organic hydroperoxides for field campaigns. *Atmospheric Research* 74 (1–4), 525–545.
- Garcia-Alonso, S., Perez-Pastor, R.M., 1998. Use of C18 and silica-gel coated Sep-Pak cartridges for the determination of carbonyls in air by liquid chromatography. *Analytica Chimica Acta* 367 (1–3), 93–99.
- Houdier, S., Legrand, M., Boturny, D., Croze, S., Defrancq, E., Lhomme, J., 1999. A new fluorescent probe for sensitive detection of carbonyl compounds. *Analytica Chimica Acta* 382 (3), 253–263.
- Houdier, S., Perrier, S., Defrancq, E., Legrand, M., 2000. A new fluorescent probe for sensitive detection of carbonyl compounds: sensitivity improvement and application to environmental water samples. *Analytica Chimica Acta* 412 (1–2), 221–233.
- Jackson, A.V., Hewitt, C.N., 1996. Hydrogen peroxide and organic hydroperoxide concentrations in air in a eucalyptus forest in central Portugal. *Atmospheric Environment* 30 (6), 819–830.
- Lazrus, A.L., Kok, G.L., Lind, J.A., Gitlin, S.N., Heikes, B.G., Shetter, R.E., 1986. Automated fluorometric method for hydrogen peroxide in air. *Analytical Chemistry* 58, 594–597.
- Le Lacheur, R.M., Sonnenberg, L.B., Singer, P.C., Chritman, R.F., Charles, M.J., 1993. Identification of carbonyl compounds in environmental samples. *Environment Science and Technology* 27 (13), 2745–2753.
- Lee, Y.N., Zhou, X., 1993. Method for the determination of some soluble atmospheric carbonyl compounds. *Environment Science and Technology* 27, 749–756.
- Lehmppuhl, D.W., Birks, J.W., 1996. New gas chromatographic-electron-capture detection method for the determination of atmospheric aldehydes and ketones based on cartridge sampling and derivatization with 2,4,6-trichlorophenylhydrazine. *Journal of Chromatography A* 740 (1), 71–81.
- Levert, A., Veber, M., 2001. Determination of aldehydes and ketones in air samples using cryotrapping sampling. *Chemosphere* 44 (4), 701–708.
- Lipari, F., Swarin, S.J., 1982. Determination of formaldehyde and other aldehydes in automobile exhaust with an improved 2,4-dinitrophenylhydrazine method. *Journal of Chromatography A* 247 (2), 297–306.
- Park, J.H., Lee, Y.K., Cha, J.S., Kim, S.K., Lee, Y.R., Lee, C.-S., Carr, P.W., 2005. Correlation of gas-liquid partition coefficients using a generalized linear solvation energy relationship. *Microchemical Journal* 80 (2), 183–188.
- Pires, M., Carvalho, L.R.F., 1998. An artifact in air carbonyls sampling using C18 DNPH-coated cartridge. *Analytica Chimica Acta* 367 (1–3), 223–231.
- Possanzini, M., Di Palo, V., Cecinato, A., 2003. Evaluation of lower carbonyls and photochemical oxidants by HPLC-UV and HRGC-MS. *Atmospheric Environment* 37 (9–10), 1309–1316.
- Riedel, K., Weller, R., Schrems, O., König-Langlo, G., 2000. Variability of tropospheric hydroperoxides at a coastal surface site in Antarctica. *Atmospheric Environment* 34 (29–30), 5225–5234.
- Sander, R., 1999. Henry's law constant's, version 3. <http://www.mpch-mainz.mpg.de/~sander/res/henry.html>.
- Sauer, F., Schafer, C., Neeb, P., Horie, O., Moortgat, G.K., 1999. Formation of hydrogen peroxide in the ozonolysis of

- isoprene and simple alkenes under humid conditions. *Atmospheric Environment* 33 (2), 229–241.
- Shepson, P.B., Hastie, D.R., Schiff, H.I., Bottenheim, M.P.W., Anlauf, K., Mackay, G.I., Karecki, D.R., 1991. Atmospheric concentrations and temporal variations of C₁–C₃ carbonyl compounds at two rural sites in Central Ontario. *Atmospheric Environment* 25A (9), 2001–2015.
- Smith, D.F., Kleindienst, T.E., Hudgens, E.E., 1989. Improved high-performance liquid chromatographic method for artifact-free measurements of aldehydes in the presence of ozone using 2,4-dinitrophenylhydrazine. *Journal of Chromatography* 483, 431–436.
- Spaulding, R.S., Talbot, R.W., Charles, M.J., 2002. Optimization of a mist chamber (Cofer scrubber) for sampling water-soluble organics in air. *Environmental Science and Technology* 36, 1798–1808.
- Stratton, W.J., Lindberg, S.E., Perry, C.J., 2001. Atmospheric mercury speciation: Laboratory and field evaluation of a mist chamber method for measuring reactive gaseous mercury. *Environmental Science and Technology* 35 (1), 170–177.
- Tejada, S.B., 1986. Evaluation of silica gel cartridges coated in situ with acidified 2,4-dinitrophenylhydrazine for sampling aldehydes and ketones in air. *International Journal Environmental Analytical Chemistry* 26, 167–185.
- Vairavamurthy, A., Roberts, J.M., Newman, L., 1992. Methods for determination of low molecular weight carbonyl compounds in the atmosphere: a review. *Atmospheric Environment* 26A (11), 1965–1993.
- Van Den Bergh, V., Vanhees, I., De Boer, R., Compernelle, F., Vinckier, C., 2000. Identification of the oxidation products of the reaction between [alpha]-pinene and hydroxyl radicals by gas and high-performance liquid chromatography with mass spectrometric detection. *Journal of Chromatography A* 896 (1–2), 135–148.

II-3. Application du modèle de simulation : Comparaison des performances des différents réactifs de dérivation

L'étude précédente démontre que la chambre à brouillard dispose de la meilleure efficacité de collection des composés carbonylés atmosphériques en raison du procédé de préconcentration d'échantillon qu'elle met en jeu. Par ailleurs, les rendements de piégeages sont gouvernés non seulement par la solubilité des composés carbonylés gazeux dans le liquide de prélèvement considéré (eau ou solvant organique) mais également par la cinétique de la réaction de dérivation. En effet, une cinétique rapide de dérivation permet de déplacer l'équilibre de solubilité des composés carbonylés (évitant ainsi la saturation de la solution de prélèvement), et donc de favoriser le piégeage de ces derniers. Cette propriété est illustrée en figure I-2 :

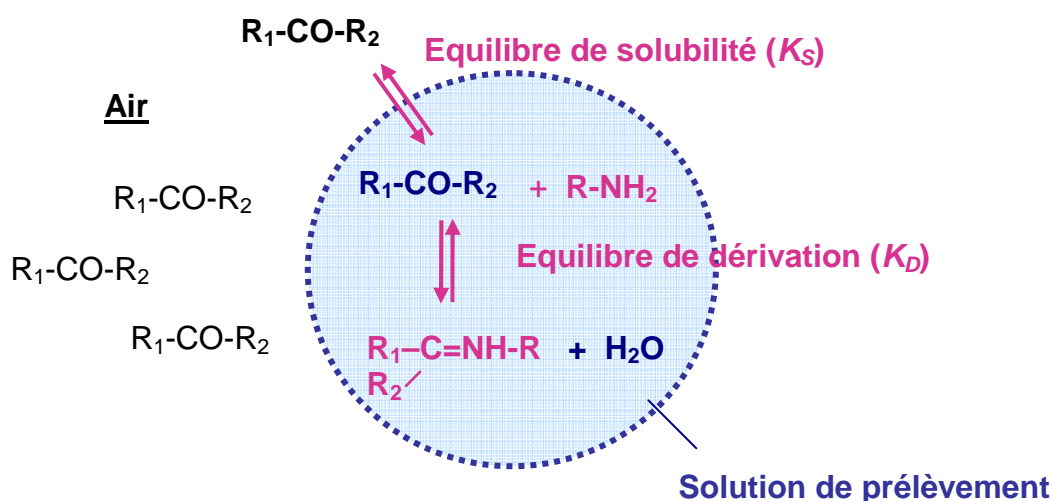


Figure I-2. Principe de fonctionnement du dispositif de prélèvement par transfert dans une phase liquide (dérivation en simultané du prélèvement)

La réaction de dérivation joue donc un rôle essentiel dans l'efficacité de prélèvement des composés carbonylés atmosphériques. Parmi tous les réactifs présentés dans la littérature (cf. Chapitre I, Introduction, I-3), seuls deux d'entre eux ont retenu notre attention et ont été intégrés à ce travail : la 2-Diphényl-1,3-indandione-1-hydrazone (DIH), et la 2-Aminoxy-N-[3-(5-diméthylamino-naphtalène-1-sulfamino)propyl]-acétamide ou dansylacetamidooxyamine (DNSAOA). Les performances de chacun de ces réactifs ont été comparées à celles

observées pour le réactif de référence (la 2,4-DNPH) en utilisant l'algorithme précédemment décrit simulant l'efficacité de collection d'une chambre à brouillard ($EC_{MCThéo}$).

Les cinétiques de dérivation de chacun des réactifs avec les composés carbonyles n'étant pas toujours disponibles dans la littérature, cette étude comparative a été précédée de travaux sur les cinétiques de dérivation (*i.e.* détermination des constantes de réaction, K_D , en fonction d'un certain nombre de facteurs tels que la température, le solvant et la concentration en réactif). Les expériences réalisées se sont focalisées principalement sur deux composés aux caractéristiques diamétralement opposées : un aldéhyde, le formaldéhyde (composé hydrosoluble et très réactif), et une cétone, l'acétone (composé peu hydrosoluble et peu réactif).

L'ensemble des résultats a fait l'objet d'une publication soumise en 2007 à *Talanta*.

Application of a data-processing model to determine the optimal sampling conditions for liquid phase trapping of atmospheric carbonyl compounds

V. Perraud^{1§}, S. François¹, H. Wortham¹, B. Jourdain², S. Houdier² and N. Kardos³

¹Laboratoire de Chimie et Environnement, Université de Provence, 3 place Victor Hugo, 13331 Marseille cedex 03, France

²Laboratoire de Glaciologie et de Géophysique de l'Environnement, UMR CNRS/UJF 5183, 54 rue Molière, BP 96, 38402 St. Martin d'Hères cedex, France

³Laboratoire de Chimie Moléculaire et Environnement, ESIGEC, Campus scientifique Savoie Technolac, Université de Savoie, 73376 Le Bourget du Lac cedex, France

Abstract

The reactivity of two fluorescent derivatization reagents, 2-diphenyl-1,3-indandione-1-hydrazone (DIH) and 2-aminooxy-N-[3-(5dimethylamino-naphtalene-1sulfonamino)-propyl]-acetamide (dansylacetamidooxy-amine, DNSAOA), was studied toward selected atmospheric carbonyl compounds. The results were compared to those obtained using the 2,4-dinitrophenylhydrazine UV-Visible reagent (2,4-DNPH), a standard well established technique used to detect atmospheric carbonyl compounds. The experimentally kinetic rate coefficients were integrated into a data-processing model developed in the laboratory to simulate the trapping efficiencies of a mist chamber device as a function of temperature, reagent and solvent type among others. The results showed that in an aqueous solution, DNSAOA exhibits a higher reactivity toward carbonyl compounds without the addition of an acidic catalyst than 2,4-DNPH. It was observed that DNSAOA can trap efficiently water-soluble gaseous compounds (for example formaldehyde). However, because of a high initial contamination of the reagent caused by the synthesis procedure used in this work, DNSAOA cannot be used in high concentrations. As a result, very low trapping efficiencies of less

[§] Corresponding author. Tel. +33491106204; fax : +33491106377.
E-mail adress : veronique.perraud@univ-provence.fr

reactive water-insoluble gaseous compounds (acetone) using DNSAOA are observed. However, the use of an organic solvent such as acetonitrile improved the trapping efficiencies of the carbonyl compounds. In this case, using DIH as the derivatization reagent (DNSAOA is not soluble in acetonitrile), trapping efficiencies greater than 95% were obtained, similar to 2,4-DNPH. Moreover, fluorescence associated with DIH derivatives is further advantage of this method for the determination of carbonyl compounds in complex matrix compared to the classical UV-Visible detection method.

Keywords: Air analysis; Data-processing model; Liquid phase sampling technique; 2-Diphenylacetyl-1,3-indandione-1-hydrazone (DIH); Dansylacetamidooxamine (DNSAOA); 2,4-Dinitrophenylhydrazine (2,4-DNPH).

1. Introduction

The atmospheric chemistry and photochemistry of low molecular mass carbonyl compounds including aldehydes and ketones is well documented. Interest in studying atmospheric chemistry of carbonyl compounds stems from (1) their importance in atmospheric chemistry, (2) high reactivity, (3) complexity of their mechanism and dynamics, *i.e.* many photochemical reactions occur on multiple potential energy surfaces and generate multiple sets of products, and (4) their potential impact on human health.

During the past two decades, different strategies have been adopted in the analysis of carbonyl compounds in ambient air [1-2]. The most common method uses the 2,4-Dinitrophenylhydrazine (2,4-DNPH) derivatization agent coated on a solid sorbent. After trapping, the derivatization products are eluted with an organic solvent and analyzed by Liquid Chromatography (LC) coupled to an UV-Visible detector [3-7]. Unfortunately,

interferences mainly induced by oxidant such as ozone [8-10] and NO_x (NO_x = NO + NO₂) [11] were reported. They can be drastically reduced using KI annular denuders as oxidant scavengers but it was reported that this procedure could trap a fraction of the gaseous carbonyl compounds [8,10,12]. Consequently, the sampling procedure based on a gas-liquid scrubber sampling technique seems more reliable because it is free of important oxidizing artefacts (12-15). With this technique, the role of the derivatization process is not only to stabilize the carbonyl compounds but also to improve the trapping efficiency by avoiding the saturation of the trapping solution by the carbonyl compounds. A calibrated mathematical algorithm simulating the trapping efficiencies of carbonyl compounds into the liquid phase was developed in a previous work [16]. It was used to determine and compare the trapping efficiencies of two kinds of gas-liquid scrubbers: mist chamber and glass tube. This work highlighted the ability of the mist chamber to concentrate samples and thus to improve the sensibility of the analytical method. Using the data-processing model previously validated, the present work is focused on the determination and the comparison of the performances of various derivatization reagents to trap volatile carbonyl compounds in a mist chamber.

Numerous derivatization reagents were developed for the analysis of carbonyl compounds such as: 2,4-dinitrophenylhydrazine (2,4-DNPH) [14,17], dansylhydrazine (DNSH) [1-2, 18-21], 2-diphenyl-1,3-indandione-1-hydrazone (DIH) [1-2, 21-23], N-(5-dimethylamino-1-naphtalenesulphonamido)-3-oxapentane-1,5-dioxyamine (dansyloxyamine, DNSOA) [24], 2-aminoxy-N-[3-(5dimethylamino-naphtalene-1sulfonamino)-propyl]-acetamide (dansylacetamidooxyamine (DNSAOA) [25], 4-N, N-dimethylamino-6-(4'-methoxy-1'-naphtyl)-1,3,5-triazine-2-hydrazine (DMNTH) [26-27]. Because of their fluorescence properties, their solubility in water and/or organic solvents or their kinetic rate reaction toward carbonyl functional group, three of them (2,4-DNPH, DIH and DNSAOA, figure 1)

seem particularly fit for the analysis of atmospheric carbonyl compounds using an integrative trap such as a mist chamber.

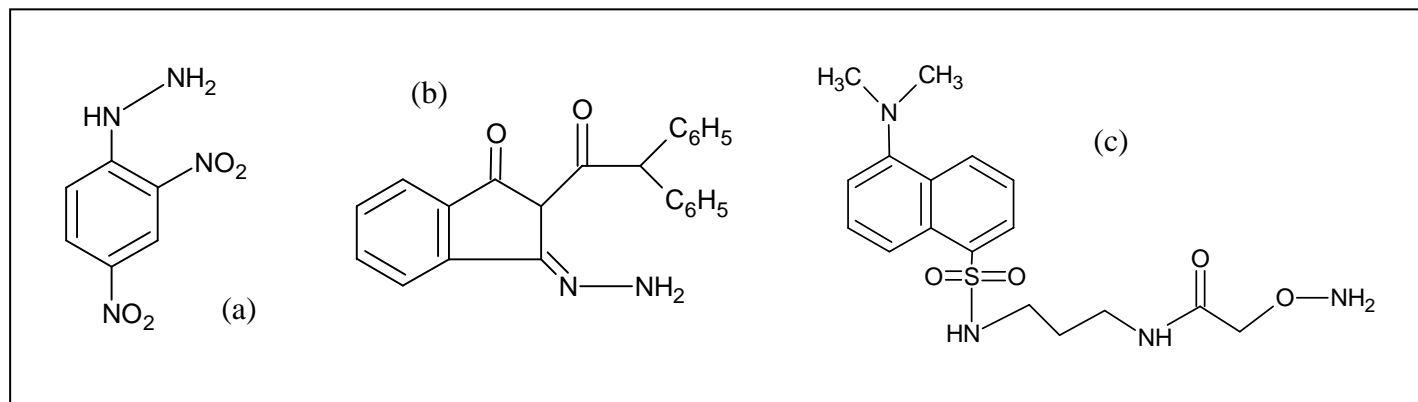


Figure 1. Chemical structure of (a) 2,4-DNPH, (b) DIH and (c) DNSAOA

The objective of the present work is to compare the performances of 2,4-DNPH, the most commonly used derivatization reagent, with those of DIH and DNSAOA for the liquid phase sampling of gaseous carbonyls compounds. This work was carried out using formaldehyde and acetone as model molecules because of their different physico-chemical properties (formaldehyde, a water-soluble gaseous compound [$K_{Swater} > 10^3 \text{ mol.L}^{-1}.\text{atm}^{-1}$] highly reactive and acetone, a low water-soluble gaseous compound [$K_{Swater} \approx 30 \text{ mol.L}^{-1}.\text{atm}^{-1}$] fairly unreactive). The comparisons were performed using the mathematical algorithm developed and validated by François and co-workers to simulate the trapping efficiencies of the carbonyl compounds under study in a mist chamber [16]. Laboratory experiments were carried out on DIH and DNSAOA to determine the kinetic rate coefficients of derivatization while those of DNPH were found in literature. The studied parameters were (1) the solubility of the compounds under study in the trapping solutions (K_S), (2) the kinetic rate coefficient (K_D) for each derivatization reagent and (3) the influence of the temperature on trapping efficiencies.

2. Materials and methods

2.1. Derivatization procedure

Carbonyl stock solutions. The carbonyl compound stock solutions (formaldehyde and acetone; Riedel de Haën, Seelze, Germany) were prepared weekly by dissolving a known amount of a pure standard in purified water (from a Milli-Q RG system; Millipore, Bedford, MA, USA) and in acetonitrile (HPLC grade; SDS Carlo Erba) for DNSAOA and DIH tests respectively. All stock solutions were stored at $T=4^{\circ}\text{C}$ until used.

DIH trapping solution. The DIH solution was prepared by adding 75mg of commercial DIH (Aldrich) to 100mL of acetonitrile with stirring ($C_{\text{DIH}} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$). This solution was stored at $T=4^{\circ}\text{C}$ until used. Similar to the work of Swarin and Lipari, an acidic catalyst (5 μL of 1N HCl per 2mL of reagent solution) was added to the solution to increase the kinetic rate of the derivatization process [22]. The addition was carried out at the beginning of the derivatization tests to avoid the degradation of the reagent observed during the experiment. The estimated lifetime of DIH in an acidic ($[\text{HCl}]=2.5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$) liquid organic solution (acetonitrile) is about 5 hours.

DNSAOA trapping solution. The DNSAOA was synthesized using a commercial solution of dansyl chloride (Aldrich) as described by Boturnyn and co-workers [28]. Briefly, the reaction products were identified using their physical properties (melting points (Kofler Bank), NMR (^1H and ^{13}C) and IR spectroscopy). This synthesis led to the formation of a protected molecule where the oxylamino reactive functional group (O-NH_2) was protected by a *t*-butyloxycarbamate group (*t*-BOC). To obtain the reactive hydrochloride form of the reagent (O-NH_3^+ , Cl^-), *t*-BOC protecting group was removed by acidolysis using gaseous hydrochloride acid [25]. This procedure resulted in the production of a stock solution of the

reactive form of DNSAOA in pure water ($C_{DNSAOA} = 6.8 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$). This solution was stored at $T = -12^\circ\text{C}$ until used as trapping solution.

Kinetic rate of derivatization. To avoid contamination, all glassware was carefully cleaned by various soaking and rinsing according to the procedure suggested by François *et al.* (2005). In addition, prior to its use all materials were rinsed with acetonitrile (HPLC grade) and dried under a flow of pure nitrogen. To carry out the derivatization tests, 60 μL of the stock solutions of the carbonyl compounds under study were added to 110 μL of the acidified solution of DIH or to 110 μL of the diluted solution of DNSAOA leading to a DIH and DNSAOA concentrations $1.3 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ and $4.4 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, respectively. The mixtures were stirred at room temperature prior to LC analysis. Under the experimental conditions employed, the molar ratios $[\text{reagent}]/[\text{R}_2\text{CO}]$ were about 30 for DIH and 10 for DNSAOA.

The kinetic rate of the reactions of derivatization under study is described according to the following Eq. (1):

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = K_D \cdot [A] \cdot [\text{reagent}] = K_D' \cdot [A] \quad (1)$$

where $[\text{reagent}]$ and $[A]$ were, respectively, the concentrations of the derivatization reagent and carbonyl compound under study in the derivatization solution (mol.L^{-1}), and where K_D' was the apparent kinetic rate coefficient (min^{-1}). Assuming that the derivatization reagent was in large excess, the pseudo first order conditions were applied and the kinetic rate coefficient (K_D) were calculated according to Eq. (2).

$$K_D = \frac{K_D'}{[\text{reagent}]} = \frac{\text{Ln}([A_0]/[A_t])}{t} \cdot \frac{1}{[\text{reagent}]} \quad (2)$$

Where $[A_0]$ and $[A_t]$ were respectively the initial and final concentration of the carbonyl compounds under study in the derivatization solution.

Analytical procedure. The derivatized carbonyl compounds were analyzed using Liquid Chromatography equipped with a Krnton Instruments (Bio-TEK) System 525 pump, a Rheodyne 7725i injecting valve (Coati, CA, USA) equipped with a 20 μ L sample loop, a Varian Star 9075 fluorescent detector equipped with a pulsed xenon lamp and a 8 μ L flow cell. Excitation and Emission wavelengths were set at 426 and 526nm for the DIH derivatives and at 330 and 530nm for the DNSAOA derivatives. Separation was performed on an Alltima (Alltech) C₁₈ column (particles size 5 μ m; column dimension 150mm x 4.6mm) and the liquid flow rate of 1mL.min⁻¹. An isocratic mixture of acetonitrile and water (48:52) was used in the analysis of the solutions of DNSAOA derivatives while a binary gradient (acetonitrile/water) was used in the solution of DIH derivatives. This gradient was the following: the mixture (76% acetonitrile/24% water) was held for 18 minutes, then, the linear gradient increased to reach 100% acetonitrile over 12 minutes (2%.min⁻¹) and finally, the system was held constant for 8 minutes. Chromatograms were acquired on a Waters-Millipore Model 745B integrator and on a Jasco-Borwin data processing system.

2.2. Modelization of the trapping efficiencies of mist chamber for gaseous carbonyl compounds using a mathematical algorithm

The collection efficiencies of atmospheric carbonyl compounds using the various derivatization reagents (2,4-DNPH, DIH and DNSAOA) were studied using the theoretical data-processing model developed by François and co-workers for the mist chamber sampling technique [16]. Briefly, the trapping efficiency versus time ($TE_{MCtheo}(t)$) was calculated using Eq. (3):

$$TE_{MCtheo}(t) = \frac{R.T.V[C_{MCdissolved}(t) + C_{MCderivate}(t)]}{P_C.d_{gas}.t} \quad (3)$$

where, V , T and R were, respectively, the volume of the trapping solution in the mist chamber (L), the trapping temperature (K) and the ideal gas law constant ($R=0.0826\text{L.atm.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$), where P_c , t and d_{gas} were, respectively, the concentration of the sampled gas (atm), the sampling time (minutes) and the flow rate of the sampled gas phase (L.min^{-1}) and finally where $C_{MCderivate}$ and $C_{MCdissolved}$ were the concentrations (mol.L^{-1}) of the compound under study dissolved in the trapping solution which had, respectively, reacted and not yet reacted with the derivative agent. They were calculated as follows:

$$C_{MCdissolved}(t) = \frac{K_s \cdot d \cdot P_c \cdot d_{gas}}{X \cdot V [d_{gas} + d \cdot R \cdot T \cdot K_s]} [1 - \exp^{-Xt}] \quad (4)$$

where K_s was the solubility of the compound under study ($\text{mol.L}^{-1}.\text{atm}^{-1}$) and d was both the spraying flow rate (from the reservoir to the reaction chamber) and the deposition flow rate (from the reaction chamber to the reservoir) of the mist droplets formed (L.min^{-1}). On the other hand,

$$C_{MCderivate}(t) = \frac{K_s \cdot d \cdot P_c \cdot d_{gas}}{X \cdot V [d_{gas} + d \cdot R \cdot T \cdot K_s]} [X \cdot K_D \cdot C_{rea} \cdot t + K_D \cdot C_{rea} \cdot \exp^{-Xt} - K_D] \quad (5)$$

In Eq. (4) and Eq. (5), X can be expressed as follow:

$$X = V \cdot K_D \cdot C_{rea} + d - \frac{K_s \cdot d^2 \cdot R \cdot T}{d_{gas} + d \cdot R \cdot T \cdot K_s} \quad (6)$$

where K_D was the kinetic rate coefficient for the derivatization reaction ($\text{L.mol}^{-1}.\text{min}^{-1}$) and C_{rea} the concentration of the derivatization reagent under used for the trapping solution (mol.L^{-1}). Tables 1 and 2 resume all the physical characteristics and the constant values used for each simulation.

Table 1. Physical characteristics of the mist chamber device used in the mathematical simulation of the trapping efficiencies of gaseous carbonyl compounds

	Description	Value used in the simulation
V	Volume of the trapping solution	$2,5 \cdot 10^{-2}$ L
T	Trapping temperature	279K or 298K
Pc	Concentration of the sampled gas	10^{-9} atm (1ppbv)
t	Sampling time	0-300 min
dgas	Flow rate of the sampled gas	$2 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$
d	Both the spraying flow rate and the deposition flow rate of the mist droplets	$2,5 \cdot 10^{-3} \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$

Table 2. Recapitulative of the derivatization rate coefficients (K_D) observed from literature, from experimental data and from Arrhenius calculations

Temperature	solvent	reagent	carbonyl compounds	$K_S^{[28,29]}$ (mol.L ⁻¹ .atm ⁻¹)	K_D (L.mol ⁻¹ .min ⁻¹)	time for 99% of conversion (Crea, mol.L ⁻¹)	references	
<u>Experimental observations</u>								
298K	water	2,4-DNPH	Formaldehyde	3.10 ³ -7.10 ³	390	118min (10 ⁻⁴ mol.L ⁻¹) 17min (6.8 10 ⁻⁴ mol.L ⁻¹)	Lee and Zhou (1993) this work	
			Acetone	22-35	< 1	> 24hours (2.36 10 ⁻³ mol.L ⁻¹)	Levart and Veber (2001)	
		DNSAOA	Formaldehyde	3.10 ³ -7.10 ³	2636	159min (11 10 ⁻⁶ mol.L ⁻¹) 2.5min (6.8 10 ⁻⁴ mol.L ⁻¹)	Houdier <i>et al.</i> (2000) this work	
			Acetaldehyde	9.9-17.0	3273	128 min (11 10 ⁻⁶ mol.L ⁻¹) 2min (6.8 10 ⁻⁴ mol.L ⁻¹)	Houdier <i>et al.</i> (2000) this work	
			Propionaldehyde	13.0	2636	159min (11 10 ⁻⁶ mol.L ⁻¹) 2.5min (6.8 10 ⁻⁴ mol.L ⁻¹)	Houdier <i>et al.</i> (2000) this work	
			Acetone	22-35	6	1146min (6.8 10 ⁻⁴ mol.L ⁻¹) 78min (10 ⁻² mol.L ⁻¹)	this work	
		acetonitrile	2,4-DNPH	Formaldehyde	>3.10 ³ -7.10 ³	> 390	< 6 min (2.36 10 ⁻³ mol.L ⁻¹)	this work
				Acetone	828.8-1365.6 ⁽²⁾	65	30 min (2.36 10 ⁻³ mol.L ⁻¹)	Levart and Veber (2001)
			DIH	Formaldehyde	>3.10 ³ -7.10 ³	469	5 min (2 10 ⁻³ mol.L ⁻¹)	this work
				Acetone	828.8-1365.6 ⁽²⁾	36	64 min (2 10 ⁻³ M mol.L ⁻¹)	this work
<u>Calculations from Thermodynamic</u>								
279K	water	2,4-DNPH	Formaldehyde	1.4 10 ⁴ -3.3 10 ⁴	103	8hours (10 ⁻⁴ mol.L ⁻¹)	this work	
			Acetone	63.8-101.4	< 0.4	> 24hours (2.36 10 ⁻³ mol.L ⁻¹)	this work	
		DNSAOA	Formaldehyde	1.4 10 ⁴ -3.3 10 ⁴	694	10hours (11 10 ⁻⁶ mol.L ⁻¹) 10min (6.8 10 ⁻⁴ mol.L ⁻¹)	this work	
			Acetone	63.8-101.4	2	> 24hours (6.8 10 ⁻⁴ mol.L ⁻¹) 230min (10 ⁻² mol.L ⁻¹)	this work	

3. Results and discussion

3.1. Determination of the kinetic coefficients of the derivatization reagents

The experimental kinetic results are presented in figure 2. The resulting kinetic coefficients of DIH and DNSAOA toward carbonyl compounds and those collected in literature for 2,4-DNPH are summarized in table 2. Whatever the reagent, we observe that the kinetic rate coefficients of acetone were lower than those of formaldehyde. This observation was consistent with the structure-reactivity theory because of the higher electrophilicity of formaldehyde in comparison to acetone.

The derivatization reaction rate coefficients (K_D) of DIH were 469 and 36 L.mol⁻¹.min⁻¹, respectively, for formaldehyde and acetone. According to a concentration of DIH of 2 10⁻³ mol.L⁻¹ corresponding to the upper limit of solubility of the reagent in acetonitrile, the reactions were completed (conversion rate of 99%), respectively, in 5 and 64 minutes for formaldehyde and acetone. Because we cannot experimentally dissolve the reagent in water (even at very low pH), no kinetic study was obtained.

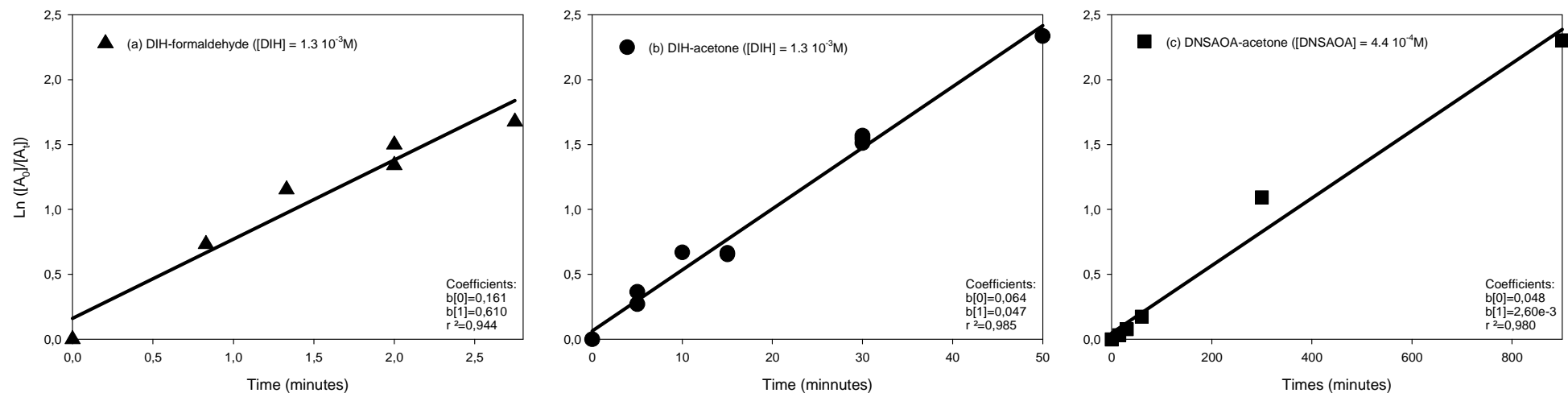


Figure 2. Experimental determinations of the apparent kinetic rate coefficients for (a) DIH derivatization of formaldehyde, (b) DIH derivatization of acetone and (c) DNSAOA derivatization of acetone.

For DNSAOA in water, Houdier *et al.* (2000) reported derivatization reaction rate coefficients (K_D), respectively of 2 636, 3 273 and 2 636 L.mol⁻¹.min⁻¹ for formaldehyde, acetaldehyde and propionaldehyde. The experiments were carried out on acetone in the present work (figure 2 (c)) to complete the data set reported by Houdier and co-workers. The kinetic rate coefficient calculated from these experiments was 6 L.mol⁻¹.min⁻¹. The various measured coefficients from literature are grouped in table 2. Surprisingly, formaldehyde reacts slower than acetaldehyde in spite of its higher electrophilicity. It was reported to be attributed to a solvent effect because aldehydes seem to react with water to form diols ($R-CHO + H_2O \rightleftharpoons R-HC(OH)_2$). Since the solubility of gaseous formaldehyde is high ($K_{S_{water}} > 10^3$ mol.L⁻¹.atm⁻¹), in aqueous solutions, formaldehyde exists predominantly in its *gem*-diol form, CH₂(OH)₂. On the contrary, aldehydes and diols exist in comparable concentrations in aqueous solutions for C₂ and larger aldehydes (Finlayson-Pitts and Pitts, 2000). Assuming a concentration of DNSAOA of 6.8 10⁻⁴ mol.L⁻¹, a quantitative reaction (corresponding to 99% of conversion) was obtained in 2.5, 2, 2.5 and 1 146 minutes for formaldehyde, acetaldehyde, propionaldehyde and acetone, respectively. However, as the ionic reactive form of the reagent experimentally precipitated in acetonitrile, no kinetic data were available for this solvent.

Comparison with 2,4-DNPH. The literature 2,4-DNPH kinetic data were compared to those experimentally measured for the two fluorescent reagents.

(a) Levart and Veber (2001) studied the derivatization reaction between 2,4-DNPH ($C_{DNPH} = 2.36 \cdot 10^{-3}$ mol.L⁻¹, $pH=2$) and numerous carbonyl compounds in different binary solution (acetonitrile-water). They showed that the conversion rates depend mainly on the water content of the trapping solution. Thus, in a mixture acetonitrile-water (95/5), the kinetic rate coefficient of the less reactive compound (assimilated to acetone) was 65 L.mol⁻¹.min⁻¹ while

Levart and Veber (2001) indicated that no quantitative reaction was obtained in an aqueous solutions of 2,4-DNPH within 24 hours. Based on this information, the upper limit of the kinetic rate coefficient of acetone with 2,4-DNPH was estimated to be $<1 \text{ L.mol}^{-1}.\text{min}^{-1}$. Assuming a 2,4-DNPH concentration of $2.36 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, the reaction of acetone goes to completion in about 30 minutes and more than 24 hours for a mixture 95%acetonitrile/5%water and in aqueous solution, respectively. The kinetic rate constant measured in the trapping solution 95/5 is quite similar compared to that previously measured for DIH.

(b) On an other hand, Lee and Zhou (1993) reported kinetic data for the reactions between 2,4-DNPH and some water-soluble gaseous carbonyl compounds such as formaldehyde. The reported aqueous phase kinetic rate coefficient of this reaction is $390 \text{ L.mol}^{-1}.\text{min}^{-1}$. Assuming a 2,4-DNPH concentration of $6.8 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, this rate coefficient corresponds to a complete reaction time of about 27 minutes. This kinetic rate coefficient is 1 order of magnitude lower than that obtained, in the same trapping solution (pure water), with DNSAOA. This underlines the higher efficiency of the aminooxy functional group in comparison to the standard hydrazine function (2,4-DNPH).

Temperature influence. The temperature influence on kinetic rate coefficients was studied for a hydroxylamine derivatization reagent chemically close to DNSAOA with acetone by Houdier *et al.* (1999). The results showed an increase of the rate coefficients (6 and $15 \text{ L.mol}^{-1}.\text{min}^{-1}$ at $T=285$ and 298K , respectively) and are consistent with the Arrhenius thermodynamic theory which forecasts that the coefficient rates increase by a factor ranging between 1.5 and 5 for each increase of 10 degrees. Unfortunately, if an increase of the temperature of the trapping solution improves the kinetic of the derivatization reactions, it decreases the solubility of the carbonyl compounds (K_S) and consequently their trapping

efficiencies. As a result, a compromise has to be found between these two opponent phenomena in order to optimise the sampling procedure (see next section). To carry out this work, and because of the lack of kinetic data at low temperature, the derivatization rate constants of the carbonyl compounds under study with the three derivatization reagents were calculated at $T=279\text{K}$ assuming that all the reactions had a similar behaviour toward temperature than that measured experimentally by Houdier *et al.* (1999). This calculation mode is supported by the fact that all the reactions under study consist in nucleophilic addition catalyzed by acid involving analogous thermodynamic parameters. The results were summarized in table 2.

3.2. Simulation of the trapping efficiencies

The trapping of formaldehyde and acetone were simulated for different experimental trapping conditions (solvent, sampling temperature, and reagent type among others). Because of the restrictive solubility of the reagents, comparisons of the outputs of the model between DNSAOA versus 2,4-DNPH were carried out only in water whereas those between DIH versus 2,4-DNPH were carried out only in acetonitrile. In fact, 2,4-DNPH is soluble and reacts in both water and acetonitrile. To reduce the number of curves on the graphs, we preferred to use means of the available value of K_S . Table 2 resumes all the K_S values used in the mathematical simulation of the trapping efficiencies of gaseous carbonyl compounds.

Trapping efficiencies in aqueous trapping solution using DNSAOA and 2,4-DNPH.

Assuming a trapping temperature of $T=298\text{K}$ and concentrations of reagent of $10^{-4}\text{ mol.L}^{-1}$ and $6.8 \cdot 10^{-4}\text{ mol.L}^{-1}$ for 2,4-DNPH and DNSAOA, respectively, the model showed trapping efficiencies of gaseous formaldehyde higher than 95% whatever the reagent used (Figure 3(a)). Moreover, the trapping efficiencies of this highly soluble molecule were quasi

independent of the sampling time because the reaction of derivatization occurred before saturation of the trapping solution by the formaldehyde which had not yet reacted (François *et al.*, 2005).

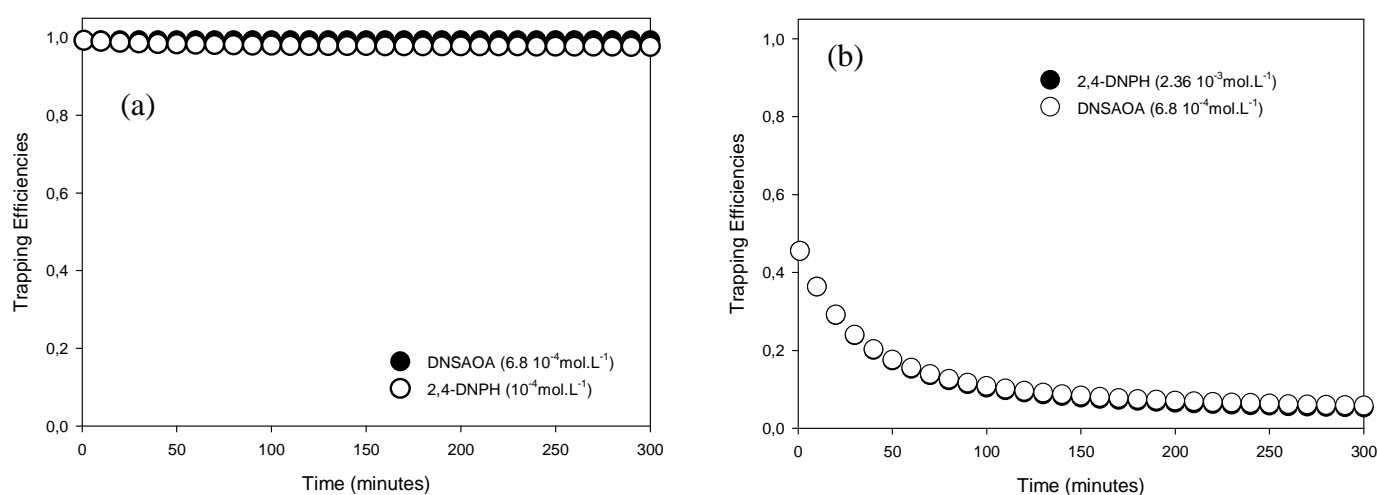


Figure 3. Comparison of the trapping efficiencies of formaldehyde (a) and acetone (b) from aqueous solutions at $T=298\text{K}$ by derivatization with 2,4-DNPH and DNSAOA.

Under similar experimental conditions employed ($C_{\text{DNSAOA}} = 6.8 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, $C_{\text{DNPH}} = 2.36 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, $T=298\text{K}$, trapping solution = pure water) the results obtained with acetone were significantly different than those of formaldehyde (Figure 3(b)). The trapping efficiencies were quite similar for the two reagents. During the first minutes of the experiment, they were about 45% because of the low solubility of gaseous acetone (Cf. table 2). Moreover, the trapping efficiency decreased with the sampling time to reach about 10% in about 120 minutes until 5% in 300 minutes. This behaviour was the result of the low saturation of the trapping solution with the compound under study as the sampling process continued. This saturation was delayed by the phenomenon of derivatization of the trapped compounds but, because of the low derivatization reaction rate this saturation could not be avoided. For 2,4-DNPH experiments, the simulated trapping efficiencies were the maximum trapping efficiencies for acetone, as the derivative rate constants input data was the upper limit of the

kinetic rate coefficients of acetone with 2,4-DNPH (see section 3.1). This maximum trapping efficiency was a little bit lower than that obtained for acetone with DNSAOA. Thus, the low kinetic rate coefficient of both DNSAOA and 2,4-DNPH did not allow to use these reagents to trap carbonyl compounds such as acetone in an aqueous trapping solution.

To improve the trapping efficiency it was necessary to increase the derivatization reaction rate by increasing the concentration of derivatization reagent and/or by increasing temperature. The influence of these two parameters was studied using DNSAOA as reagent and by comparing the behaviour of acetone in two experimental conditions ($T=298$ or 279K and $\text{CDNSAOA} = 6.8 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ and $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$). The results were reported on figure 4.

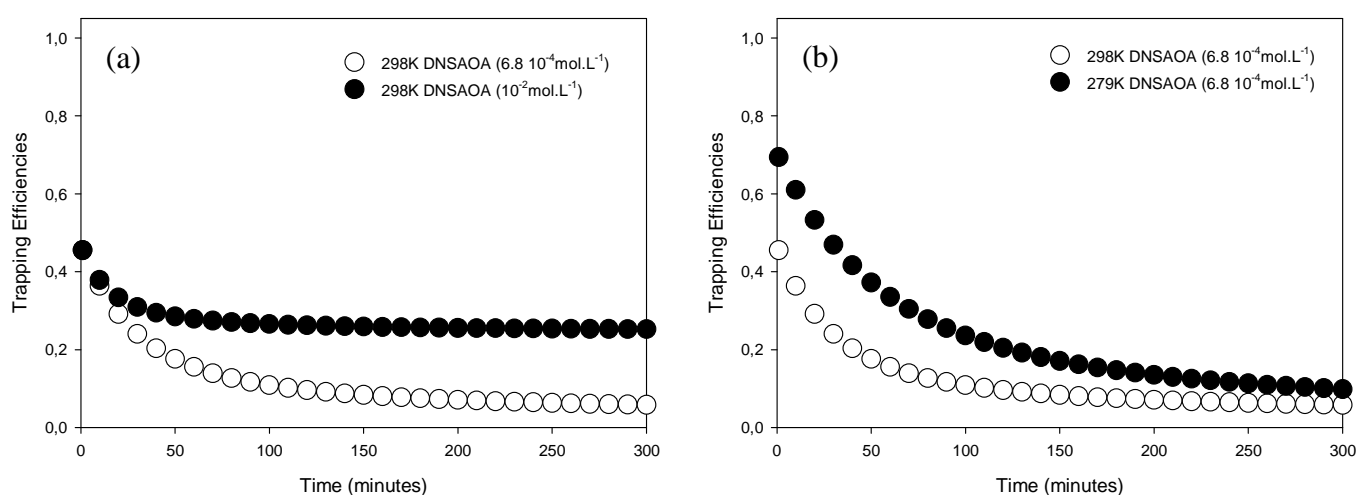


Figure 4. Influence of different parameters on the trapping efficiencies of acetone from aqueous solution by derivatization with DNSAOA: (a) Influence of the concentration of the reagent, and (b) Influence of the temperature of the trapping.

The increase of the concentration of DNSAOA does not change the trapping efficiency during the first minute of sampling because this value depended only on the solubility of acetone and not on the derivatization reaction. Then, the trapping efficiency increased from about 5% to 29% for the higher concentration of DNSAOA. This behaviour was due to the mechanical

effect of an increase of the concentration of the reagent which increased the apparent kinetic rate coefficient and thus limited the saturation of the trapping solution. Consequently, in a general manner, to maximise the trapping efficiency we could increase the concentration of reagent up to saturation of the trapping solution. Nevertheless, according to this work for DNSAOA (see next section), an increase of the concentration of reagent could induce an initial contamination of the trapping solution.

The increase of temperature had two antagonist effects:

(a) According to the following Van't Hoff equation:

$$K_{S279K} = K_{S298K} \cdot \exp\left(\frac{-\Delta H_{sol}}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_{279K}} - \frac{1}{T_{298K}}\right)\right) \quad (7)$$

where K_{S279K} and K_{S298K} respectively the solubility equilibrium coefficient at $T=279K$ and $298K$ ($\text{mol.L}^{-1}.\text{atm}^{-1}$), R the ideal gas law constant ($R=0.0826 \text{ L.atm.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$) and ΔH_{sol} the enthalpy of solubilization which is negative for numerous compounds ($\Delta H_{sol(\text{formaldehyde})} = -5.67 \cdot 10^4 \text{ J.mol}^{-1}$ and $\Delta H_{sol(\text{acetone})} = -3.87 \cdot 10^4 \text{ J.mol}^{-1}$), *i.e.* a temperature increase induces a decreased in the solubility of the carbonyl compound which subsequently decreased the trapping efficiency.

(b) An increase in temperature increased the kinetic rate of derivatization which avoided or at least limit the saturation of the trapping solution and thus increased the trapping efficiency.

The results summarized in figure 4 showed that the increased in solubility was the dominant effect because a higher trapping efficiency was obtained at lower temperature. However, these optimisations were not sufficient to trap efficiently low soluble gaseous compounds such as acetone.

Trapping efficiencies in organic trapping solution (acetonitrile) using DIH and 2,4-DNPH. From the kinetic study of Levart and Veber [17] and this work's experimental data, we simulated the trapping efficiencies of both the less soluble and less reactive gaseous carbonyl compounds under study (*i.e.* acetone) at $T=298\text{K}$ in trapping solutions of 2,4-DNPH and DIH in acetonitrile. To facilitate the comparison between the two reagents, they were used at concentrations in the same order of magnitude ($C_{\text{DNPH}} = 2.36 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ and $C_{\text{DIH}} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$). The use of an organic solvent instead of water made it possible to increase both the solubility and the kinetic rate coefficient (table 2). The combination of these two properties improved significantly the trapping efficiency of acetone using 2,4-DNPH which were about 98% (against 45% in water) during the first minutes of the sampling and which stabilized at 96% (against 5% in water) (Figure 5).

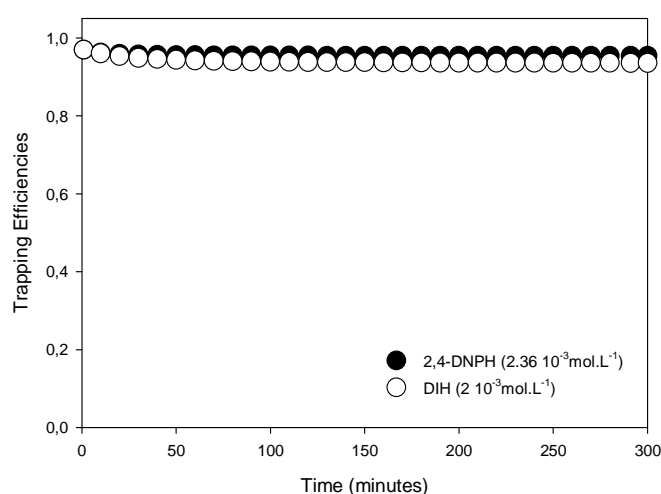


Figure 5. Comparison of the trapping efficiencies of acetone from organic solution by derivatization with 2,4-DNPH and DIH ($T=298\text{K}$).

Equivalent results were obtained with an acetonitrile trapping solution of DIH (Figure 5). More in detail, the trapping efficiencies were identical during the first minute of sampling because they depended mainly on the solubility of the compound in acetonitrile. On the other hand, the level of stabilization depended on the apparent kinetic rate coefficient of the

reaction of derivatization. As a result, the kinetics of 2,4-DNPH and DIH with acetone were quite similar, the trapping efficiencies were stabilized for approximately the same values. In spite of these results which showed equivalent performance of the two reagents, the 2,4-DNPH was the more convenient because its trapping efficiency could be improved by increasing its concentration while we have already reach the limit of solubility of the DIH ($2 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$). Thus, the trapping efficiencies corresponded to the maximum values for DIH.

3.3. Detection limits and applications

The trapping efficiency is an important parameter to evaluate the performance of a derivatization reagent. Nevertheless, other parameters such as the sensitivity of the detection mode associated to the reagent and the background level influence the detection limits (LOD) and thus, have to be estimated to compare the derivatization reagent. Table 3 summaries the LOD of the derivatized carbonyl compounds with the three reagents under study. The lower LOD was observed with DNSAOA (2 to 3 times lower depending both on the carbonyl compound and the derivatization reagent under study). Nevertheless, because of the contamination of DNSAOA stock solution induced by its synthesis procedure, the LOD with this reagent was very sensitive to its concentration (Table 3).

Table 3. Detection limits of various carbonyl compounds derivatives

Detection mode	Reagent	Crea	Carbonyl compound	Detection limits (mol.L ⁻¹)	References
UV-Vis	2,4-DNPH	$2 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$	Formaldehyde	$3.20 \cdot 10^{-8}$	François <i>et al.</i> (2005)
			Acetone	$2.90 \cdot 10^{-8}$	
Fluo	DNSAOA	$11 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$	Formaldehyde	$1.59 \cdot 10^{-8}$	Houdier <i>et al.</i> (2000)
			Acetone	$9.30 \cdot 10^{-9}$	
	DIH	$6.8 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$	Formaldehyde	$9.85 \cdot 10^{-7}$	this work
			Acetone	$5.75 \cdot 10^{-8}$	
		$2 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$	Formaldehyde	$3.33 \cdot 10^{-8}$	Possanzini and DiPalo (1997)
			Acetone	$1.72 \cdot 10^{-8}$	

To study more in detail the performances of the reagents, the model previously described was used to calculate the concentration, time dependent, of the compounds under study sampled in the various trapping solution. This concentration corresponded to the sum of the fraction of carbonyl compound in the trap which had already reacted ($C_{MCderivate}$) and the fraction which had not yet reacted ($C_{MCdissolved}$). This work was carried out assuming a gaseous concentration of carbonyl compound of 1ppbv and a sampling temperature of 298K. The results were compared to the LOD of the various carbonyl compounds in the various trapping solutions and were summarized in figure 6 and 7.

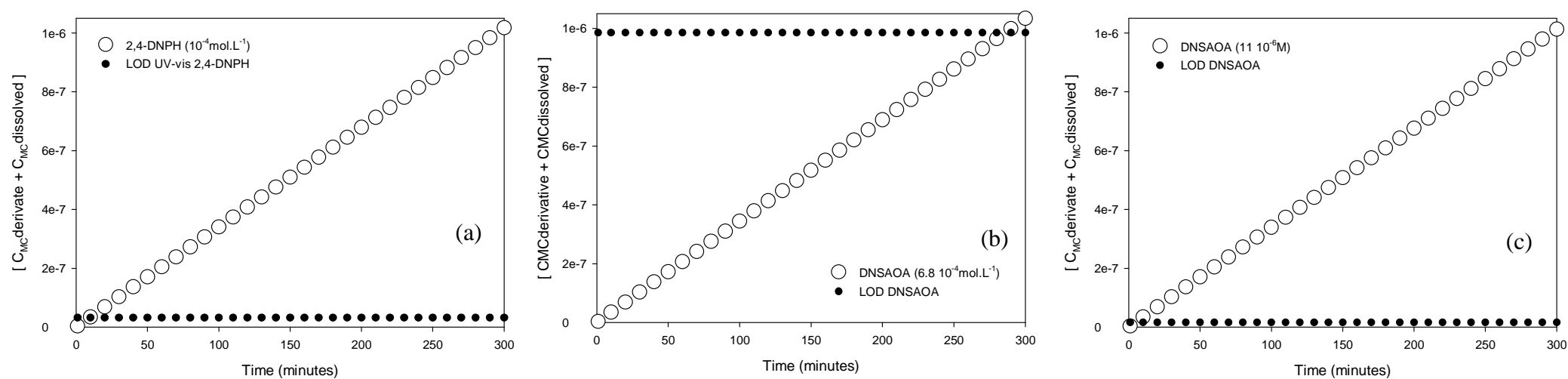


Figure 6. Concentration of formaldehyde trapped versus time of sampling in water experiments (a) with 2,4-DNPH (10^{-4}M), (b) with DNSAOA ($6.8 \cdot 10^{-4}\text{M}$) and (c) with DNSAOA ($11 \cdot 10^{-6}\text{M}$).

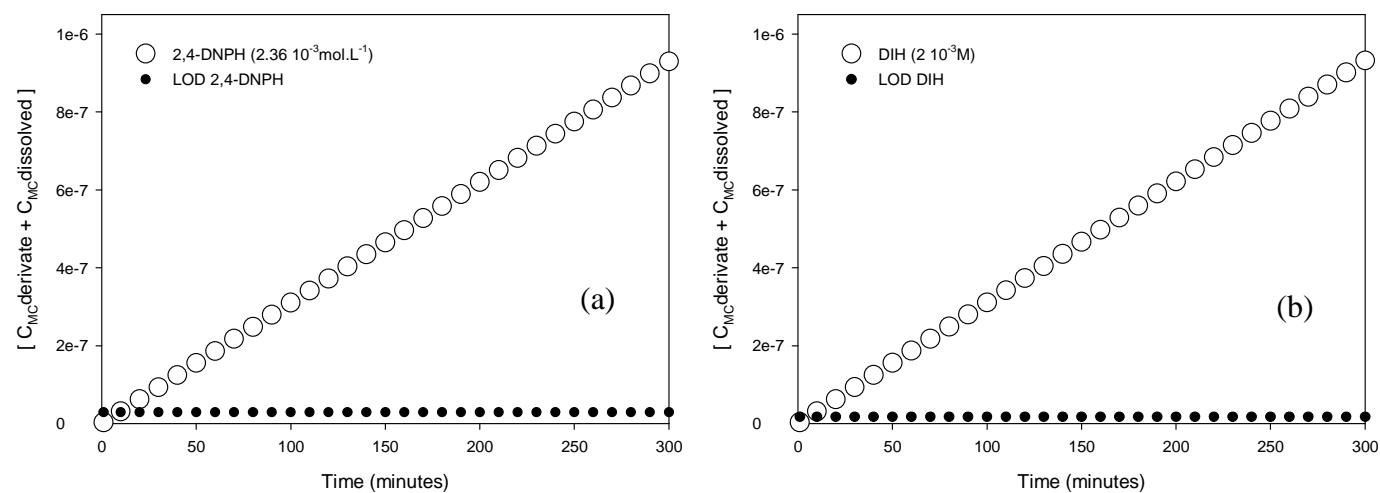


Figure 7. Concentration of acetone trapped versus time of sampling in acetonitrile experiments (a) with 2,4-DNPH ($2.36 \cdot 10^{-3}\text{M}$) and (b) with DIH ($2 \cdot 10^{-3}\text{M}$).

Comparison between DNSAOA and 2,4-DNPH in water. For the analysis of formaldehyde, a sampling time of about 10 minutes and 290 minutes was required assuming, respectively, a reagent concentration of $10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ for 2,4-DNPH and $6.8 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ for DNSAOA (figure 6(a) and 6(b)). Thus, under these experimental conditions and in spite of the higher apparent kinetic rate coefficients of DNSAOA, 2,4-DNPH was a better reagent to carry out integrative sampling. The lower efficiency of DNSAOA was mainly due to the high detection limit of formaldehyde with this reagent induced by the high background level (see table 3). To decrease this background level it was possible to decrease the concentration of DNSAOA as showed in figure 6(c). Under these new trapping conditions ($C_{\text{DNSAOA}}=11 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$), the apparent kinetic rate of derivatization decreased but remained sufficient for an efficient trapping of formaldehyde because the apparent kinetic rate coefficient of DNSAOA was equal to that of 2,4-DNPH at $10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$. On the other hand, the background level was drastically decreased. As a result, the detection limit was of $6.37 \cdot 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$ and the sampling time to reach it was less than 5 min (figure 6(c)). If the performances of this two derivatization reagents seem equivalent, we note that the use of DNSAOA is associated with a detection by fluorescence which is a more specific detector than the UV-Visible associated to 2,4-DNPH. As a result, DNSAOA is a more convenient molecule to study complex matrix.

As discussed previously, both the kinetic rate coefficient and the solubility of gaseous acetone were lower than those of gaseous formaldehyde. On the other hand the detection limits of acetone derivatized with both 2,4-DNPH and DNSAOA were in the same order of magnitude than those of formaldehyde. As result, the sampling time required to reach the detection limits were greatly higher than those of formaldehyde assuming equivalent sampling conditions (concentration of reagent, temperature among others). To reduce these sampling times it was possible to increase the reagent concentrations. Nevertheless, this was insufficient for 2,4-

DNPH because of its very low kinetic rate coefficient and inefficient for DNSAOA because of the increase of the background level. As a result, these two reagents were unsuitable to carry out an integrative trapping of low soluble and low reactive gaseous carbonyl compounds such as acetone. On the other hand the two reagents could be used to trap soluble and reactive gaseous carbonyl compounds such as formaldehyde with an equivalent efficiency providing that DNSAOA was used at low concentration.

Comparison between DIH and 2,4-DNPH in organic solvent. The simulation was carried out on acetone which was both the less soluble and the less reactive gaseous carbonyl compound under study. For the analysis of trapping solution of 2,4-DNPH ($2.36 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$) and DIH ($2 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$) dissolved in acetonitrile, 10 and 5 minutes sampling times were required (figure 7). The slight advantage of DIH was the result of the lower detection limit of acetone after derivatization by DIH. It was due to the fluorescence detection mode which was more sensitive and more specific than UV-Visible detector used for the analysis of 2,4-dinitrophenylhydrazone (2,4-DNPHone).

4. Conclusion

For the trapping and the analysis of gaseous carbonyl compounds in an aqueous matrix, DNSAOA is a good alternative to the classical 2,4-DNPH reagent mainly because of the detection of the reaction products by fluorescence which is more sensitive and specific than the UV-Visible detector associated to 2,4-DNPH. Nevertheless, this reagent has to be used at low concentration (about $10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$) because it induces a background proportional to its concentration. As a result, the kinetic rates of derivatization are low. Thus, this molecule may be recommended for the non integrative trapping procedure because the reactions of derivatization can occur after sampling. For the integrative trapping procedure such as the

mist chamber used in this work, DNSAOA must be hold to the more reactive carbonyl compounds such as formaldehyde in order that the reactions of derivatization occur during sampling.

The use of an organic solvent such as acetonitrile instead of water improves the trapping efficiency because it improves the solubility of the gaseous carbonyls compounds. With this matrix, derivatization reactions with DNSAOA cannot occur and this reagent must be discarded. According to the trapping efficiency and the detection limit, DIH shows quasi equivalent performances than 2,4-DNPH. The main advantage of DIH is lie to the detection of the derivative products by fluorescence which is more specific than the UV-Visible detector used with 2,4-DNPH. Thus, the use of DIH is more precisely recommended to the analysis of gaseous carbonyl compounds dissolved in complexes matrix. Nevertheless, because of the stability of DIH in the trapping solution (acidified acetonitrile), the analysis have to be carried out rapidly (about 1 hour) after the sampling step.

Acknowledgements

This work was supported by ADEME (“Agence De l'Environnement et de la Maitrise de l'Energie”), TERA-Environnement and the Ministry of Research of France through the research program "ACI_{capteur}" and a research grant for V. Perraud. All of them are gratefully acknowledged.

References

- [1] Vairavarmurthy A., Roberts J.M., Newman L., 1992. Methods for determination of low molecular weight carbonyl compounds in the atmosphere: a review. *Atmos. Environ.*, 26A (11) 1965-1993.
- [2] Vogel M., Büldt A., Karst U., 2000. Hydrazine reagents as derivatizing agents in environmental analysis – a critical review. *Fresenius J. Anal. Chem.*, 366, 781-791.
- [3] Zhou X., Mopper K., 1990. Measurement of sub-part-per-billion levels of carbonyl compounds in marine air by a simple cartridge trapping procedure followed by liquid chromatography. *Environ. Sci. Technol*, 24, 1482-1485.
- [4] Slemr J., 1991. Determination of volatile carbonyl compounds in clean air. *Fresenius J. Anal. Chem.*, 340, 672-677.
- [5] Possanzini M., Di Palo V., Petricca M., Fratacangeli R., Brocco D., 1996. Measurement of lower carbonyls in Rome ambient air. *Atmos. Environ.*, 30, 3757-3764.
- [6] Grosjean D., Grosjean E., Moreira L.F.R., 2002. Speciated ambient carbonyls in Rio de Janeiro, Brazil. *Environ. Sci. Technol*, 36, 1389-1395.
- [7] Bakeas E.B., Argyris D.I., Siskos P.A., 2003. Carbonyl compounds in the urban environment of Athens, Greece. *Chemosphere*, 52, 805-813.
- [8] Helmig D., 1997. Ozone removal techniques in the sampling of atmospheric volatile organic trace gases. *Atmos. Environ.*, 31 (21), 3635-3651.
- [9] Pires M., Carvalho L.R.F., 1998. An artefact in air carbonyls sampling using C₁₈ DNPH-coated cartridges. *Anal. Chim. Acta*, 367, 223-231.
- [10] Kleindienst T.E., Corse E.W., Blanchard F.T., 1998. Evaluation of the performances of DNPH-coated silica gel and C₁₈ cartridges in the measurement of formaldehyde in the presence and absence of ozone. *Environ. Sci. Technol*, 32, 124-130.
- [11] Karst U., Binding N., Camman K., Witting U., 1993. Interferences of nitrogen dioxide in the determination of aldehydes and ketones by sampling on 2,4-dinitrophenylhydrazine-coated solid sorbent. *Fresenius J. Anal. Chem.*, 52, 345-348.
- [12] Spaulding R.S., Talbot R.W., Charles M.J., 2002. Optimisation of a mist chamber (cofer scrubber) for sampling water-soluble organics in air. *Environ. Sci. Technol*, 36, 1798-1808.

- [13] Arnst R.R., Tejada S.B., 1989. 2,4-Dinitrophenylhydrazine-coated silica gel cartridge method for determination of formaldehyde in air: Identification of an ozone interference. *Environ. Sci. Technol*, 23, 1428-1430.
- [14] Lee Y.N., Zhou X., 1993. Method for the determination of some soluble atmospheric carbonyl compounds. *Environ. Sci. Technol*, 27, 749-756.
- [15] Ferrari C.P., Durand-Jolibois R., Carlier P., Jacob V., Roche A., Foster P., Freset P., 1999. Comparison between two carbonyl measurement methods in the atmosphere. *Analisis*, 27, 45-53.
- [16] François S., Perraud V., Pflieger M., Monod A., Wortham H., 2005. Comparative study of glass tube and mist chamber sampling techniques for the analysis of gaseous carbonyl compounds. *Atmos. Environ.*, 39, 6642-6653.
- [17] Levart A., Veber M., 2001. Determination of aldehydes and ketones in air samples using cryotrapping sampling. *Chemosphere* 44, 701-708.
- [18] Nondek L., Milofsky R.E., Birks B.W., 1991. Determination of carbonyl compounds in air by HPLC using on-line analyzed microcartridges, fluorescence and chemiluminescence detection. *Chromatographia*, 32, 33-39
- [19] Nondek L., Rodier D.R., Birks J.W., 1992. Measurement of sub-ppbv concentrations of aldehydes in a forest atmosphere using a new HPLC technique. *Environ. Sci. Technol*, 26, 1174-1178.
- [20] Binding N., Kläning H., Karst U., Pötter W., Czeschinski P.A., Witting U., 1998. Analytical reliability of carbonyl compound determination using 1,5-dansylhydrazine-derivatization. *Fresenius J. Anal. Chem.*, 362, 270-273
- [21] Grömping A.H.J., Cammann, K., 1993. Development and comparison of different fluorimetric HPLC-methods with standard methods for the determination of formaldehyde in the atmosphere. *Chromatographia*, 35, 142-148
- [22] Swarin S.J., Lipari F., 1983. Determination of formaldehyde and other aldehydes by high performance liquid chromatography with fluorescence detection. *J. Liquid Chrom.*, 6 (3), 425-444.
- [23] Possanzini M., Di Palo V., 1997. Determination of formaldehyde and acetaldehyde in air by HPLC with fluorescence detection. *Chromatographia* 46 (1997) 235-240.
- [24] Houdier S., Legrand M., Boturyn D., Croze S., Defrancq E., Lhomme J., 1999. A new fluorescent probe for sensitive detection of carbonyl compounds. *Anal. Chim. Acta*, 382, 253-263.

- [25] Houdier S., Perrier S., Defrancq E., Legrand M., 2000. A new fluorescent probe for sensitive detection of carbonyl compounds: sensitivity improvement and application to environmental water samples. *Anal. Chim. Acta*, 412, 221-233.
- [26] Kempter C., Berkhoudt T.W., Greve Tolbol C., Egmosse K.N., Karst U., 2002. Air monitoring of aldehydes by use of hydrazine reagents with a triazine backbone. *Anal Bioanal Chem.*, 372, 639-643
- [27] Kempter C., Pötter W., Binding N., Kläning H., Witting U., Karst U., 2000. Tailor-made derivatizing agents for carbonyl compounds using liquid chromatography. *Anal. Chim. Acta* 410, 47-64
- [28] Boturn D., Boudali A., Constant J.F., Defrancq E., Lhomme J., 1997. Synthesis of fluorescent probes for the detection of abasic sites in DNA. *Tetrahedron*, 53, 5485-5492.
- [29] Sander R., 1999. Compilation of Henry's law constants for inorganic and organic species of potential importance in environmental chemistry, version 3. <http://www.mpch-mainz.mpg.de/~sander/res/henry.html>
- [30] Park J.H., Lee Y.K., Cha J.S., Kim S.K., Lee Y.R., Lee C.S., Carr P.W., 2005. Correlation of gas-liquid partition coefficient using a generalized linear solvation energy relationship. *Microchemical Journal*, 80, 183-188.
- [31] Finlayson-Pitts B.J., Pitts J.N., Jr., 2000. *Chemistry of the upper and lower atmosphere: theory, experiments, and applications*, Academic Press, pp. 303.

III. Conclusion

Malgré les performances encourageantes des différents couples préleveurs-réactifs testés et quel que soit le type de préleveur utilisé, plusieurs éléments fondamentaux ont démontré que le prélèvement des composés carbonylés gazeux par dissolution dans une solution liquide n'était pas adapté à des analyses en ligne. Le tableau I.3 résume l'ensemble des performances et limitations des différents réactifs de dérivation pour l'analyse des composés carbonylés atmosphériques.

La DIH s'est révélée être peu stable dans le temps en milieu acide avec une durée de vie de l'ordre de 5 heures. Cette condition d'acidité est pourtant indispensable à la réaction de dérivation. La dégradation engendre une diminution de la quantité de réactifs disponible, et donc des vitesses de réaction, mais aussi l'apparition de sous-produits qui sont co-élués avec les dérivés formés à partir des composés carbonylés. Afin de s'affranchir de cette difficulté, la solution de prélèvement pourrait être acidifiée automatiquement juste avant d'être introduite dans la chambre à brouillard. Cependant, il faudrait alors disposer d'une réserve d'acide fort lors des mesures sur le terrain. La présence de cet acide pose des problèmes de sécurité qui oblige à interdire l'accès à l'appareil à toute personne non habilitée. De telles mesures de sécurité ne sont pas envisageables pour des analyses de routine.

La DNSAOA est synthétisée dans l'eau, ce qui limite les rendements de piégeage des espèces peu solubles telles que les cétones. De plus, pour obtenir des vitesses de dérivation permettant d'éviter un effondrement des efficacités de collection au fur et à mesure de l'avancement du prélèvement, il est nécessaire de travailler avec des concentrations élevées de réactif. Or, la DNSAOA n'est pas commerciale et sa synthèse est longue et coûteuse en consommable. Le coût en réactif n'est alors pas compatible avec une analyse de routine des composés carbonylés (230€ environ pour un échantillon avec $C_{DNSAOA}=10^{-2}\text{M}$).

Table I-3. Synthèse des performances et limitations des deux réactifs fluorescents comparées avec celles de la 2,4-DNPH, méthode de référence (UV-vis), dans le cadre d'un prélèvement par chambre à brouillard.

Réactif	Performances	Limitations
2,4-DNPH	<ul style="list-style-type: none"> Echantillonnage intégratif efficace des composés hydrosolubles et réactifs (formaldéhyde). Echantillonnage intégratif efficace de tous les composés carbonylés dans l'acétonitrile. 	<ul style="list-style-type: none"> Faible spécificité de la détection par UV-vis.
DNSAOA	<ul style="list-style-type: none"> Echantillonnage intégratif efficace des composés hydrosolubles et réactifs (formaldéhyde). Très bonne sensibilité de la détection par fluorescence avec l'utilisation d'une très faible concentration en réactif. 	<ul style="list-style-type: none"> Contamination initiale du liquide de prélèvement dépendante de la concentration en réactif.
DIH	<ul style="list-style-type: none"> Echantillonnage intégratif efficace de tous les composés carbonylés dans l'acétonitrile. Très grande spécificité de la détection par fluorescence adaptée à l'analyse de matrices atmosphériques complexes. 	<ul style="list-style-type: none"> Faible stabilité du réactif dans un milieu acide (durée de vie <5heures)

D'une manière générale le dispositif de prélèvement en phase liquide nécessite une très grande quantité de solvant (certains composés carbonylés ne sont pas suffisamment solubles dans l'eau pour être piégés efficacement) ce qui impose la gestion d'un important volume de solvant organique (de l'ordre de 1 litre par jour) sur site (*i.e.* une gestion lourde des consommables et des déchets).

Face aux difficultés rencontrées avec le prélèvement en phase liquide, il a été décidé d'abandonner cette stratégie et de s'orienter vers un prélèvement des composés carbonylés atmosphériques par adsorption sur un support solide couplé à une désorption thermique et d'une analyse par chromatographie en phase gazeuse.

Chapitre II

Etude des procédures de prélèvement des composés carbonylés atmosphériques par adsorption sur un support solide : Etat de l'art

Introduction

Les méthodes de prélèvement par dissolution dans une phase liquide ont été largement utilisées pour la mesure des concentrations atmosphériques des composés carbonylés (chapitre I). Toutefois, elles sont encombrantes (lourde gestion des dispositifs et des solvants organiques notamment) et peu adaptées aux mesures en continu sur le terrain. La méthode de prélèvement par adsorption sur un support solide, en revanche, semble plus facile à mettre en œuvre. Les pièges sont des cartouches en verre, Téflon®, polypropylène ou polyéthylène contenant un support solide et poreux au travers desquelles l'air est aspiré (débit compris entre 0,02 et 3,5 L.min⁻¹) permettant ainsi aux composés carbonylés de s'adsorber et de s'accumuler.

L'adsorption est un phénomène de surface par lequel des molécules de gaz ou de liquide se fixent sur les surfaces solides selon divers processus. On distingue la physisorption (phénomène d'adsorption qui met en jeu des forces de Van der Waals entre le support solide et les molécules adsorbées) qui conserve l'identité des molécules adsorbées, et la chimisorption qui conduit, en plus de la simple adsorption sur la surface du support solide, à la rupture et la création de liaisons chimiques par réaction entre les espèces présentes sur la surface de l'adsorbant (réaction de dérivation par exemple). Par conséquent, l'énergie mise en jeu au cours d'un processus de chimisorption est plus importante que celle mise en jeu au cours d'un processus de physisorption avec des enthalpies (ΔH_{ads}) respectives de l'ordre de 200 kJ.mol⁻¹ et de 30 kJ.mol⁻¹. Le phénomène inverse, par lequel les molécules adsorbées se "détachent" de la surface solide, s'effectue sous l'action d'une élévation de température ou d'une baisse de pression, ou encore par dissolution dans un solvant organique. C'est le processus de désorption.

Ce présent chapitre décrit les différents adsorbants solides répertoriés dans la littérature et leur application dans la mesure des composés carbonylés atmosphériques.

I. Prélèvement des composés carbonylés par adsorption couplé à une dérivation chimique (=chimisorption)

Les composés carbonylés étant très volatils mais aussi pour la plupart très réactifs, les premiers adsorbants mis en œuvre pour la mesure des composés carbonylés atmosphériques ont été des cartouches imprégnées de réactif de dérivation afin de fixer les composés carbonylés sous forme de composés dérivés stables (=chimisorption). Le tableau II-1 présente différents exemples de l'utilisation des adsorbants solides couplés à une dérivation chimique pour la mesure des composés carbonylés atmosphériques.

I-1. Description des adsorbants solides utilisés

I-1-1. Nature des supports solides

De nombreux adsorbants solides, commerciaux et/ou artisanaux, ont été utilisés pour réaliser des prélèvements de composés carbonylés atmosphériques. Ils incluent les billes de verre (Fung & Grosjean, 1981 ; Grosjean & Fung, 1982 ; Nondek *et al.*, 1992), certains polymères poreux comme les résines amberlites XAD-2 (Andersson *et al.*, 1979, 1981) ou XAD-4 (Temime, 2007), le Tenax TA (Ho & Wu, 2002 et 2004), le Tenax GC (Wu & Hee, 1995) ou encore des supports adsorbants minéraux tels que le Chomosorb P (=Terre de diatomée ou silice amorphe, Karst *et al.*, 1993) ou le Florisil® (silicate de magnésium (Waters) ; Lipari & Swarin, 1985). Cependant, leur utilisation reste limitée à quelques applications particulières. Les adsorbants les plus communément utilisés sont le gel de silice et la silice greffée C₁₈ qui sont actuellement disponible sous forme de cartouches commerciales (Waters Sep-Pak, cartouches Waters Sep-Pak C₁₈).

Tableau II-1. Exemple d'utilisation d'adsorbants solides pour la mesure des composés carbonylés atmosphériques

Adsorbant solide	Réactif	Conditions de désorption	Outils d'analyse	Références
Tenax TA	PFPH vs 2,4-DNPH	Thermodésorption (PFPH)	GC/MS (PFPH) et	Ho & Yu, 2004
et cartouche Sep-Pak DNPH-silica		et Elution (3mL acétonitrile ; 2,4-DNPH)	LC/UV-vis (2,4-DNPH)	
Tenax GC	PFBHA	Elution (3x2mL hexane)	GC/MS	Wu & Hee, 1995 ^e
Tenax TA	PFBHA	Thermodésorption	GC/MS	Ho & Yu, 2002
XAD-4	PFBHA	Elution	GC/MS	Temime <i>et al.</i> , 2007
Chromosorb P AW (60-80mesh)	2,4-DNPH	Elution (5mL acétonitrile)	LC/UV-vis	Karst <i>et al.</i> , 1993
Billes de verre	2,4-DNPH	Elution (30% CH ₂ Cl ₂ /70% <i>n</i> -hexane)	LC/UV-vis	Fung & Grosjean, 1981
Billes de verre	DNSH	Elution (200µL H ₂ O) après réaction (10min à 65°C)	LC/Fluo	Nondek <i>et al.</i> , 1992
Gel de silice	DNSH	Elution (4mL dichlorométhane) après réaction (30min à T _{amb.})	LC/Fluo	Schmied <i>et al.</i> , 1989
Gel de silice	2,4-DNPH	Elution (5mL acétonitrile)	LC/UV-vis	Slemr, 1991
Gel de silice	DMNTH vs DNPH	Elution (2mL acatnitrile)	LC/UV-vis (DNPH) et LC/fluo (DMNTH)	Kempter <i>et al.</i> , 2002
Gel de silice (40-60mesh)	2,4-DNPH	Elution (5,5mL acétonitrile)	LC/UV-vis	Müller, 1997
Cartouche artisanale C ₁₈	TCPH	Elution (0,5mL acétonitrile) après réaction (6min à 100°C)	GC/FID ou GC/ECD	Lehmpuhl & Birks, 1996
Gel de silice, Florisil, cartouche C ₁₈	2,4-DNPH	Elution (5mL acétonitrile)	LC/UV-vis	Pires & Carvalho, 1998
Gel de silice, Cartouche Sep-Pak et Sep-Pak C ₁₈	2,4-DNPH	Elution (8mL acétonitrile)	LC/UV-vis	Sirju & Shepson, 1995
Cartouche Sep-Pak C ₁₈	DNSH	Elution (50µL acétonitrile)	LC/Fluo	Rodler <i>et al.</i> , 1993
Cartouche Sep-Pak et Sep-Pack C ₁₈	2,4-DNPH	Elution (3mL acétonitrile)	LC/UV-vis	García-Alonso & Pérez-Pastor, 1998
Cartouche Sep-Pak C ₁₈	2,4-DNPH	Elution (2mL acétonitrile)	LC/UV-vis	Druzik <i>et al.</i> , 1990
Cartouche Sep-Pak et Sep-Pak C ₁₈	2,4-DNPH	Elution (5mL acétonitrile)	LC/UV-vis (<24h après élution)	Kleindeinst <i>et al.</i> , 1998
Cartouche Sep-Pak C ₁₈	2,4-DNPH	Elution (1,6mL acétonitrile)	LC/UV-vis	Zhou & Mopper, 1993
Cartouche Sep-Pack DNPH-silica (imprégnée de DIH)	DIH vs 2,4-DNPH	Elution (5mL acétonitrile) après réaction (1heure à T _{amb})	LC/Fluo (DIH) et LC/UV-vis (2,4-DNPH)	Possanzini & Di Palo, 1997
Sep-Pak (PFPH) et Sep-Pak DNPH-silica	PFPH vs 2,4-DNPH	Elution (5mL mélange 4 :1 CH ₂ Cl ₂ -acétonitrile, PFPH) et Elution (3mL acétonitrile, 2,4-DNPH)	GC/MS (PFPH) et LC/UV-vis (2,4-DNPH)	Cecinato <i>et al.</i> , 2001
Cartouche Supelclean LC-18	DNSH	Elution (2mL acétonitrile) après réaction (1heure à 60°C)	LC/fluo	Zhang <i>et al.</i> , 2000

^e Plusieurs adsorbants ont été testés (gel de silice, XAD-2, XAD-7, Porapak Q, Chromosorb 101, 102, 106).

Le gel de silice est un polymère d'acide silicique $\text{Si}(\text{OH})_4$ préparé à partir de silicate de sodium. Les grains de gel de silice sont poreux et la taille des grains et des pores dépend très fortement de la méthode de préparation utilisée. Cette structure est responsable de la très grande surface spécifique, typiquement $500\text{-}600\text{ m}^2/\text{g}$. Les groupements silanol (Si-OH) présents en surface de l'adsorbant conduisent à des liaisons hydrogènes et confèrent sa polarité au matériau. La silice peut être rendue hydrophobe en greffant des groupes hydrophobes sur les fonctions silanol présentes à la surface. Par exemple, la silice dite " C_{18} " est un gel de silice sur lequel on a greffé des groupes octadécyle (18 atomes de carbone). Ces groupements induisent un caractère beaucoup moins polaire à l'adsorbant qu'avec le gel de silice. La figure II-1 ci-dessous décrit les différentes forces d'adsorption rencontrées avec ce type de support.

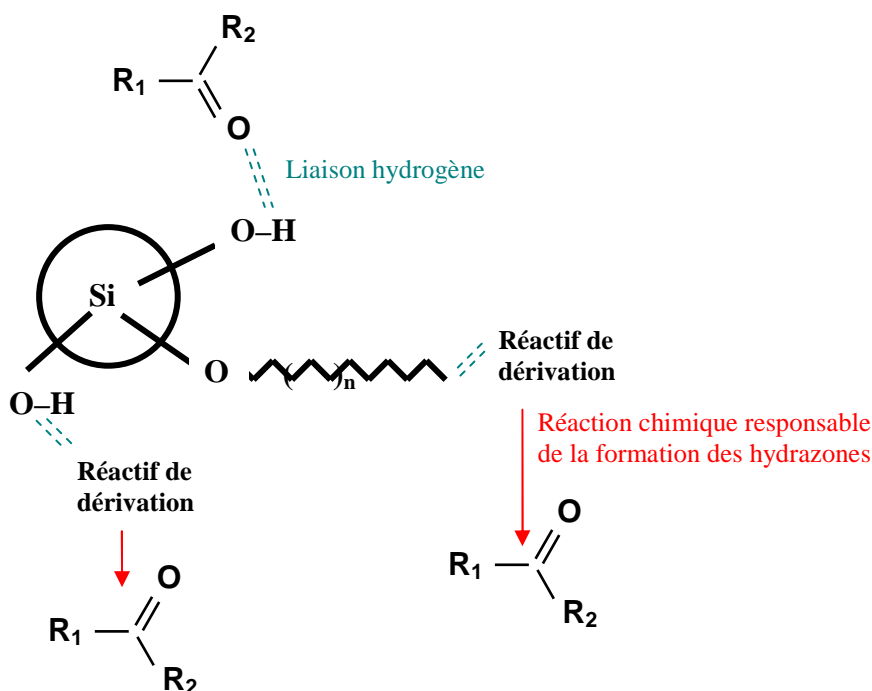


Fig. II-1. Schéma détaillé de la chimisorption qui s'opère sur une cartouche remplie de gel de silice et de silice greffée C_{18}

I-1-2. Préparation et utilisation des cartouches imprégnées de réactifs

La préparation des cartouches s'effectue par dépôt du réactif sur la surface de l'adsorbant préalablement emprisonné dans une cartouche artisanale (Téflon ou tube pyrex) et/ou

commerciallement disponible (cartouche Waters Sep-Pak ou cartouche Waters Sep-Pak C₁₈). C'est le processus d'« imprégnation » des cartouches. Il s'effectue de la manière suivante: (1) en règle générale quelques mL d'une solution liquide du réactif sont déposés sur le support solide et ensuite (2) le solvant est évaporé par l'application d'un flux d'air inerte (N₂) afin de ne conserver que le réactif actif sur l'adsorbant solide (Slemr, 1991 ; Nondek *et al.*, 1992 ; Karst *et al.*, 1993 ; Rodier *et al.*, 1993 ; Grosjean & Grosjean 1996 ; Lehmpuhl & Birks, 1996 ; Possanzini & Di Palo, 1997 ; Zhang *et al.*, 2000 ; Cecinato *et al.*, 2001 ; Ho & Yu, 2002 et 2004). Fung & Grosjean (1982) vont jusqu'à immerger complètement leur support solide dans la solution de réactif, et ajoutent du polyéthylène glycol à la solution de réactif afin de former un film visqueux sur la surface du support solide (billes de verres).

Les débits de prélèvement sont variables ; ils sont limités à 1-1,5L.min⁻¹ pour les cartouches commerciales alors qu'ils sont de l'ordre de 2,5-3,5L.min⁻¹ avec les cartouches artisanales (Sirju & Shepson, 1995 ; Slemr, 1991 ; Müller, 1997). D'autres auteurs préconisent des débits plus faibles, de l'ordre de 20-100mL.min⁻¹, afin d'optimiser le processus de dérivation en simultané du prélèvement (Rodier *et al.*, 1993 ; Lehmpuhl & Birks, 1996 ; Ho & Yu, 2002 et 2004).

Après échantillonnage, les dérivés sont extraits le plus souvent par élution à l'aide d'un solvant organique (Grosjean & Fung, 1982 ; Arnts & Tejada 1989 ; Schmied *et al.*, 1989 ; Druzik *et al.*, 1990 ; Slemr, 1991 ; Rodler *et al.*, 1993 ; Zhou & Mopper, 1993 ; Wu & Hee, 1995 ; Lehmpuhl & Birks, 1996 ; Possanzini & Di Palo, 1997 ; Possanzini *et al.*, 2000a ; Zhang *et al.*, 2000 ; Cecinato *et al.*, 2001 ; Bakeas *et al.*, 2003 ; Temime *et al.*, 2007) et plus rarement par thermodésorption (Ho & Yu, 2002 et 2004).

I-2. La chimie sur les adsorbants solides

I-2-1. La réaction de dérivation

Les réactions de dérivation chimique qui ont lieu à la surface des adsorbants solides sont analogues à celles rencontrées dans les dispositifs de prélèvement en phase liquide. Plusieurs réactifs de dérivation ont été utilisés pour la mesure des composés carbonylés par chimisorption (Cf tableauII-1) : six hydrazines (2,4-DNPH, DNSH, DIH, DMNTH, TCPH

(1-(2,4,6-Trichlorophényl)hydrazine) et PFPH (pentafluorophénylhydrazine)) et une hydroxylamine (PFBHA). Grâce au haut degré d'imprégnation des cartouches, les cinétiques de réaction sont bien supérieures à celles rencontrées dans les dispositifs de prélèvements en phase liquide (Vairavarmurthy *et al.*, 1992).

Les composés carbonylés les plus légers, comme le formaldéhyde réagissent rapidement (réaction instantanée) avec l'ensemble des réactifs proposés en formant des dérivés stables, ce qui réduit la volatilité du composés initial. Les aldéhydes plus lourds (ex : benzaldéhyde) réagissent moins vite, mais leur faible pression de vapeur saturante leur permet de s'adsorber sur la surface solide et il est alors nécessaire de laisser du temps pour que la réaction de dérivation s'effectue. Cependant, cette technique semble moins favorable aux composés très volatils qui réagissent plus lentement avec les agents de dérivation. Cette limitation est particulièrement vérifiée pour les cétones (acétone par exemple) moins réactives que les aldéhydes (carbone de la fonction carbonylée moins électrophile) et très volatiles ; ces composés peuvent alors traverser la cartouche d'échantillonnage avant même d'avoir pu réagir avec les agents de dérivation (Lehmpuhl & Birks, 1996). Pour accroître la cinétique de la réaction de dérivation, le prélèvement de ces composés nécessite l'emploi d'un réactif catalysé en milieu acide (Grosjean & Grosjean, 1996). La réduction du débit de prélèvement (Ho & Yu, 2002) et/ou l'utilisation d'un plus grand excès en réactif permettent également d'augmenter les efficacités de collection de ces composés. Toutefois, si une augmentation de la quantité de réactif favorise les cinétiques de réaction, elle peut conduire à une saturation possible du détecteur, ainsi qu'à une contamination initiale importante des cartouches (Ho & Yu, 2004).

I-2-2. Les interférences

Interférence avec l'ozone. Le tableau II-2 suivant présente les principales interférences rapportées dans la littérature pour l'analyse des composés carbonylés atmosphériques. Les principaux adsorbants utilisés pour le prélèvement des composés carbonylés en association avec une dérivation chimique semblent souffrir d'artéfacts de prélèvement en présence d'ozone.

Tableau II-2. Interférences observées durant l'échantillonnage des composés carbonylés atmosphériques (adapté de Helmig, 1997)

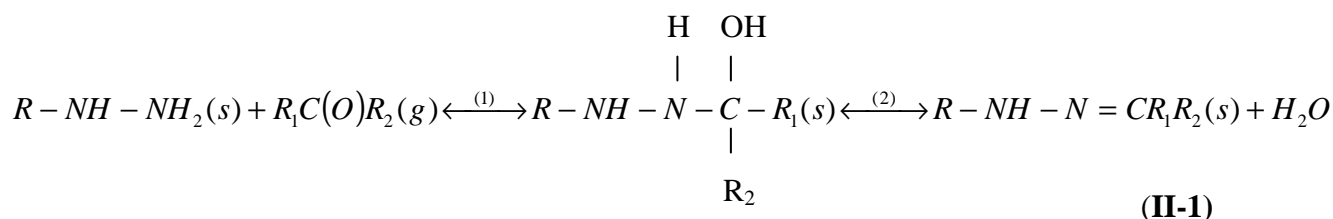
Technique d'échantillonnage	Intervalle de concentration de l'ozone	interférences observées	Références
2,4-DNPH / billes de verre	200ppbv	Pics supplémentaires observés, dégradation de la 2,4-DNPH et des hydrazones formées	Parmer & Ugarova, 1995
DNSH / billes de verre	150ppbv	Environ 50% de perte	Nondek <i>et al.</i> , 1992
2,4-DNPH / gel de silice	100-800ppbv	Perte du formaldéhyde	Arnst & Tejada, 1989
2,4-DNPH / gel de silice	Ambiant	Pic chromatographique supplémentaire	Slemr, 1991
2,4-DNPH / gel de silice	42ppbv	Perte en 2,4-DNPH	Sirju & Shepson 1995
2,4-DNPH / Sep-Pak	120ppbv	50% de perte du formaldéhyde	Kleindienst <i>et al.</i> , 1998
2,4-DNPH / Sep-Pak	42ppbv	Perte en hydrazones formées	Sirju & Shepson 1995
PFPH / Sep-Pak	100ppbv	40-60% de destruction des PFPHydrazones	Cecinato <i>et al.</i> , 2001
DIH / cartouche Sep-Pak DNPH-silica	90ppbv	Perte en DIH et en DIHydrazones ; Pics supplémentaires	Possanzini & Di Palo, 1997
2,4-DNPH / cartouche C ₁₈	120ppbv	Interférence positive pour le formaldéhyde	Kleindienst <i>et al.</i> , 1998
2,4-DNPH / cartouche C ₁₈	400ppbv	Pics supplémentaires observés	Kootstra & Herbold, 1995
TCPH / cartouche C ₁₈	300ppbv	Interférence négative pour la TCPH / Interférence positive pour les composés carbonylés	Lehmpuhl & Birks, 1996
PFBHA / cartouche C ₁₈	100ppbv	Pics supplémentaires observés	Vairavarmurthy <i>et al.</i> , 1993
2,4-DNPH / cartouche C ₁₈	200ppbv	Pics supplémentaires observés, dégradation de la 2,4-DNPH et des hydrazones formées	Parmer & Ugarova, 1995
DNSH / Sep-Pak C ₁₈	0-300ppbv	Partielle dégradation de la DNSH	Rodler <i>et al.</i> , 1993
2,4-DNPH / Sep-Pak C ₁₈	50-100ppbv	Formation de composés carbonylés >C ₃ , interférence négligeable pour l'acétaldéhyde, l'acétone et la 2-butanone	Zhou & Mopper, 1993
2,4-DNPH / Sep-Pak C ₁₈	Ambiant	Formation artificielle des aldéhydes en C ₃ -C ₇	Arlander <i>et al.</i> , 1995
2,4-DNPH / Sep-Pack C ₁₈	42ppbv	Pics supplémentaires observés	Sirju & Shepson 1995

(1) la dégradation des agents de dérivation qui entraîne une perte en réactifs disponibles pour la réaction de dérivation, ainsi que la formation de pics supplémentaires sur les chromatogrammes (Arnst & Tejada, 1989 ; Sirju & Shepson, 1995 ; Lehmpuhl & Birks, 1996 ; Possanzin & Di Palo, 1997). Comme présenté en phase liquide (Cf paragraphe I-3 du chapitre I), les réactifs méthylés (MDNPH, MDMNTH) induisent la formation d'un unique produit de réaction avec l'ozone et le NO₂ (Kempter *et al.*, 2002 ; Possanzini *et al.*, 2003). Ces nouveaux réactifs ont été proposés comme alternative à la 2,4-DNPH pour réduire les interférences.

(2) la dégradation des hydrazones formées : si en milieu liquide l'excès de réactif permet de protéger les hydrazones formées, ce n'est pas le cas sur les adsorbants solides où ces espèces sont directement exposées aux oxydants atmosphériques et notamment à l'ozone (Possanzini & Di Palo, 1997 ; Kleindeinst, 1998 ; Cecinato *et al.*, 2001), et/ou

(3) l'ozone peut également réagir avec certains adsorbants solides en générant de nombreux composés carbonylés : certains auteurs ont montré qu'il pouvait y avoir formation de composés carbonylés de haute masse molaire par réaction de l'ozone avec la chaîne carbonée en C₁₈ (Sirju & Shepson, 1995 ; Pires & Carvahlo, 1998) ou sur le Tenax (Cf. III-2-2; Vairavarmurthy *et al.*, 1992 ; Helmig, 1997).

Interférence avec l'eau. Durant l'échantillonnage, l'eau peut s'adsorber sur la surface du support solide. La quantité d'eau adsorbée est liée à l'humidité relative de l'air échantillonné et à la nature des adsorbants solides (les billes de verre (surface polaire) adsorberont plus d'eau que la silice greffée C₁₈ (hydrophobe)) (Rodier *et al.*, 1993). Il s'opère alors une compétition pour ces sites d'adsorption entre les molécules d'eau et les composés carbonylés. De plus, l'eau piégée peut induire des modifications physico-chimiques à la surface du support solide, et notamment modifier les conditions d'acidité indispensable à la réaction de dérivation (réaction catalysée en milieu acide). La réaction de dérivation met en jeu deux étapes successives (addition nucléophile et deshydratation) telles que :



La présence de vapeur d'eau sur l'adsorbant solide (en cas d'atmosphère humide (Humidité relative RH=80-100%) peut freiner la réaction de dérivation (étape (2) cinétiquement limitante, Ho & Yu, 2004). Cependant, en présence d'une espèce acide à la surface du support solide, les molécules d'eau solvatent cette espèce, ce qui va déplacer l'équilibre dans le sens de la formation des dérivés (étape de déshydratation) ; il sera alors nécessaire d'utiliser des acides forts pour conserver un caractère acide suffisant pour rendre électrophile les carbones des composés carbonylés les moins réactifs (cétones par exemple) et conserver une étape (1) cinétiquement quantitative (Rodier *et al.*, 1993). De manière générale, en milieu acide, aucune variation significative de l'efficacité de collection des composés carbonylés mesurée en atmosphère sèche (RH=3-7%) et humide (RH=70-100%) n'a été observée (Ho et Yu, 2002, Zhang *et al.*, 2004). Seuls Grosjean & Grosjean (1996) ont observés une efficacité de collection plus basse en atmosphère sèche à cause d'une éventuelle modification du réactif (2,4-DNPH) par formation du sel acide du réactif, moins accessible pour les composés carbonylés gazeux.

Interférence avec NO₂. Différents auteurs (Karst *et al.*, 1993 ; Sirju & Shepson, 1996 ; Lehmpuhl & Birks, 1996) ont observé une réaction de NO₂ avec les réactifs de dérivation utilisés (DNPH, TCPH). Cette réaction donne naissance à un sous-produit unique (respectivement 2,4-diphénylhydrazide ou 2,4,6-trichlorophénylhydrazide) qui vient interférer lors des analyses chromatographiques.

I-3. Les outils d'analyse associés au prélèvement par adsorption sur un support solide

Les dérivés obtenus après adsorption et dérivation chimique avec les différents agents de dérivation disponibles peuvent être analysés soit par chromatographie en phase liquide couplé à une détection par UV-Visible (méthode de référence utilisant la 2,4-DNPH comme agent de dérivation) (Fung & Grosjean 1981 ; Grosjean & Fung 1982 ; Arnst & Tejada, 1989 ; Slemr, 1991 ; Possanzini & Di Palo, 1995 ; Sirju & Shepson, 1995 ; Grosjean & Grosjean 1996 ; Kleindeinst *et al.*, 1998) par spectrométrie de masse (Köl liker & Oehme, 1998 ; Grosjean *et al.*, 1999 ; van Leeuwen *et al.*, 2004) ou par fluorescence (Nondek *et al.*, 1992 ; Rodier *et al.*, 1993 ; Possanzini & Di Palo, 1997 ; Zhang *et al.*, 2000 ; Kempter *et al.*, 2002), soit par chromatographie en phase gazeuse couplé à un détecteur par ionisation de flamme (FID)

(Lehmpuhl & Birks, 1996) ou par spectrométrie de masse (MS) (Grosjean *et al.*, 1999 ; Cecinato *et al.*, 2001 ; Ho & Yu 2002 et 2004 ; Dong & Moldoveanu, 2002 ; Temime *et al.*, 2007). De la même manière que pour les dispositifs de prélèvement en phase liquide, la fluorescence a été rapportée plus performante que l'UV-Vis en raison de la plus grande sensibilité et plus grande sélectivité (Nondek *et al.*, 1993 ; Possanzini & Di Palo, 1997). Cependant, associée à un prélèvement sur adsorbant solide, l'analyse par chromatographie en phase gazeuse (GC) plutôt qu'en phase liquide (LC) semble préférable pour de nombreuses raisons.

(1) La GC offre une meilleure résolution chromatographique que la LC, garantissant une meilleure identification et quantification des composés carbonylés dans les matrices complexes (Lehmpuhl & Birks, 1996). Dong & Moldoveanu (2004) ont par exemple observé en GC la séparation entre les dérivés issus de la réaction avec la 2,4-DNPH du *n*-butyraldéhyde et l'*iso*-butyraldéhyde, alors que la LC ne permet pas de faire la différence entre ces deux composés.

(2) Les programmes de températures en GC sont généralement plus rapides que les gradients d'élution en LC avec des temps d'équilibration plus court en GC qu'en LC entre les injections. Lemhpuhl & Birks (1996) ont ainsi observé que les échantillons analysés en GC/MS (TCPH) étaient analysés 2 fois plus vite que des échantillons utilisant la méthode DNSH/LC-fluo développée par Nondek *et al.* (1992 et 1993).

(3) La GC n'induit aucun déchet organique à gérer, tandis que la LC implique de grande quantité de solvants organiques (éluant des cartouches de prélèvement et constituant de la phase mobile de chromatographie). De plus, l'emploi possible de la thermodésorption (Ho & Yu, 2002 et 2004) comme outils d'extraction des composés dérivés va jusqu'à éliminer totalement l'utilisation des solvants organiques (utiliser pour l'élution des cartouches) et bénéficie d'une meilleure sensibilité en raison de l'analyse de la totalité de l'échantillon (en LC, seule une fraction de l'échantillon est analysée ($v_{inj}=10-100\mu\text{L}$)).

(4) Aujourd'hui, il existe des GC spécifiquement développés pour répondre aux impératifs de terrain (robustesse et faible encombrement notamment).

Cependant, l'analyse des 2,4-DNPHydrazones (réactif de référence) par GC est relativement peu employée car elle est peu satisfaisante en raison de leurs faibles volatilités et de leurs tendances à se décomposer sous l'effet de la chaleur (Papa & Turner, 1972 ; Kuwata *et al.*, 1979 ; Ho & Yu, 2004). D'autres réactifs ont donc été proposés comme alternative : la TCPH (Lehmpuhl & Birks, 1996), la PFBHA (Wu & Hee, 1995 ; Ho & Yu, 2002 ; Temime *et al.*, 2007) ou encore la PFPH (Cecinato *et al.*, 2001 ; Ho & Yu, 2004). La substitution des atomes d'hydrogène du cycle aromatique par des halogènes (chlore ou fluor) des réactifs de dérivation rend, en effet, les produits de réaction plus stables thermiquement et plus volatils que les 2,4-DNPHydrazones.

Les limites de détection de chacune des deux méthodes de séparation exploitées sont également un élément important à prendre en compte. Ho & Yu (2002 et 2004) ont montré qu'il était nécessaire de prélever de très grands volumes d'air (240L) en utilisant la méthode 2,4-DNPH/LC-UV-Vis pour atteindre la quantité minimale détectable en composés carbonylés, tandis que quelques litres d'air sont suffisants pour les méthodes mettant en jeu la chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse, respectivement 24L pour la PFPH et 4,8L pour la PFBHA.

I-4. Bilan

L'éventualité d'une désorption thermique des dérivés tels que de la PFBHA ou la PFPH rend ces méthodes très attractives pour l'analyse des composés carbonylés atmosphériques par adsorption sur un support solide. Cependant, la formation de dérivés stables sur les différents adsorbants solides nécessite en général un excès important de réactif (rapport $n_{\text{réactifs}}/n_{\text{RCHO}}=20-40$), ce qui nécessite une régénération *in situ* des cartouches qui ne sont pas commerciales. Seules les cartouches imprégnées de 2,4-DNPH sont commercialisées sous forme de cartouches pré-imprégnée Waters Sep-Pack DNPH-silica. En raison du mode de préparation des cartouches (Cf paragraphe I-1-1), la régénération *in-situ* sous-entend la présence de solvant organique à gérer sur le terrain. De plus, afin de garantir une contamination initiale moindre, une purification du réactif est nécessaire et/ou le lavage des cartouches à l'aide d'un solvant organique en amont de l'imprégnation des supports solides (Grosjean & Fung, 1982 ; Nondek *et al.*, 1992 ; Sirju & Shepson, 1995 ; Possanzini & Di

Palo, 1997 ; Cecinato *et al.*, 2001 ; Ho & Yu, 2004). Ces procédures sont lourdes et peu compatibles avec une mesure sur le terrain.

Les interférences à l’ozone, induisant des pertes de composés carbonylés par dégradation des dérivés formés ou la formation de nouveaux composés carbonylés, peuvent être réduites en utilisant en amont des cartouches de prélèvement un dispositif permettant de piéger préférentiellement l’ozone. Helmig (1997) a présenté une étude comparant l’ensemble des dispositifs proposés dans la littérature pour éliminer l’ozone d’un flux gazeux. Le meilleur compromis semble être le dénudeur rempli de KI. Cependant, certains auteurs craignent qu’une fraction des composés carbonylés hydrosolubles (ex : formaldéhyde) soit captée par ce piège à ozone en raison de la présence de molécules d’eau lors de la réaction de dégradation de l’ozone (Cf. réaction (II-2)).



Pour limiter ce phénomène, Kleindeinst *et al.* (1995) proposent, à 50% d’humidité relative, de maintenir le dénudeur à 50°C dans le but de limiter l’adsorption du formaldéhyde sur le piège à ozone.

En raison de ces nombreux artefacts, il apparaît clairement que ce type d’adsorption ne permet pas un prélèvement et une analyse fiable et efficace en continu des niveaux de concentration des composés carbonylés atmosphériques. Nous avons donc envisagé d’emprunter le mode de prélèvement couramment utilisé pour l’analyse des COV : l’adsorption sur un adsorbant solide sans dérivation chimique, suivie d’une thermodésorption et d’une analyse par chromatographie en phase gazeuse.

II. Prélèvement des composés carbonylés par adsorption sans dérivation chimique (=physisorption)

Contrairement à la chimisorption décrite précédemment, l'adsorption simple ou physisorption met en jeu des liaisons faibles, du type forces de Van der Waals, analogues à celles qui sont impliquées lors d'une liquéfaction. Elle se produit bien avant que le gaz n'atteigne sa pression de vapeur saturante. Les processus mis en jeu sont réversibles, et la désorption est facilement réalisée par une simple élévation de la température des cartouches (désorption thermique ou thermodésorption). La figure II-2 présente le mécanisme de physisorption.

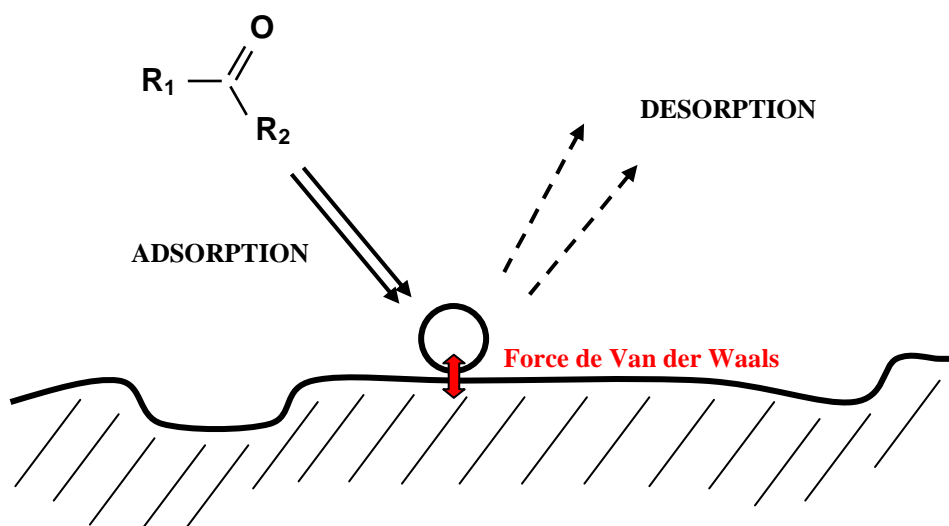


Figure II-2. Schéma de principe de la physisorption

Le transfert de la totalité de l'échantillon vers l'outil d'analyse se réalise soit par élution des cartouches (solvant organique) soit par désorption thermique (thermodésorption). Lorsque l'analyse des composés est assurée par la chromatographie en phase gazeuse (GC), le procédé de restitution par thermodésorption est préféré. En effet, l'élution des cartouches de prélèvement par un solvant induit la destruction du processus de concentration qui a lieu au cours du prélèvement (le procédé d'élution entraîne la dilution de l'échantillon et souvent

seule une fraction de l'échantillon est injecté dans l'outil d'analyse) et peut nuire à l'analyse chromatographique (pic de solvant interférant avec certains composés) (Matisová & Škrabáková, 1995 ; Harper, 2000).

II-1 Généralités sur les adsorbants solides

La diversité des adsorbants existants est liée au grand nombre de composés organiques présents dans l'atmosphère et à la variabilité de leurs propriétés physico-chimiques. Les tableaux II-3 (a) et (b) suivants présentent les caractéristiques de différents adsorbants solides utilisés dans le prélèvement des composés organiques volatiles (d'après Camel & Caude, 1995 ; Matisová & Škrabáková, 1995 ; Méthode USEPA TO-17, 1996; Gawlowski *et al.*, 1999 ; Harper, 2000; Lhuillier *et al.*, 2000 ; Gawrys *et al.*, 2001; Kumar & Viden, 2007).

Le gel de silice. Utilisé pour le prélèvement de certains composés polaires (alcool, nitriles, éthers, phénols), le gel de silice est aujourd'hui remplacé par d'autres adsorbants en raison de la forte adsorption de la vapeur d'eau qui réduit les efficacités de collection (Harper, 2000 ; Lhuillier *et al.*, 2000). Cet adsorbant reste cependant couramment utilisé comme support solide dans les processus de chimisorption (cf paragraphe I-1-1).

Les adsorbants minéraux. Ils sont relativement peu utilisés pour la mesure des COV atmosphériques. Ils interviennent principalement dans la détermination des gaz permanents de l'atmosphère (Lhuillier *et al.*, 2000).

Les charbons actifs. Ils sont issus de l'oxydation à basse température du charbon de bois végétal (écorce de noix de coco). Les charbons actifs possèdent une grande surface spécifique ($300-2000\text{m}^2.\text{g}^{-1}$), ce qui leur confère une très grande capacité de rétention, et une bonne stabilité thermique ($T > 700^\circ\text{C}$). Cependant, leur surface présente une structure très complexe qui contient notamment une grande variété de fonctions chimiques (fonctions phénol, carboxylique, aldéhyde, éther, peroxyde, quinone, lactone...) (Camel & Caude, 1995 ; Matisová & Škrabáková, 1995). Les principales interactions mises en jeu incluent des interactions hydrophobes, complexations par transfert de charges, liaisons hydrogènes, ...etc.

Tableau II-3 (a) : Inventaire des adsorbants solides disponibles pour la mesure des composés organiques atmosphériques (partie 1)

Adsorbant	Nature de la surface	Granulométrie	Surface spécifique (m ² .g ⁻¹)	Temp. limite (°C)	Intervalle de volatilité approx. des composés retenus
Silice	Polaire (SiO ₂)	60/80	300-800	-	-
Charbon actif^a	Hydrophobe (carbone)	20/40	300-2000	220	-80°C à 50°C
Supports adsorbants minéraux					
<i>Tamis moléculaire zéolithe</i>					
Molecular sieve 5A	Polaire (0,7CaO . 0,3Na ₂ O . Al ₂ O ₃ . 2SiO ₂ . nH ₂ O)	30/40, 45/60, 60/80	~1000	400	-60°C à 80°C
Molecular sieve 13X	Polaire (Na ₂ O . Al ₂ O ₃ . 2,5SiO ₂ . nH ₂ O)	45/60, 60/80, 100/120	~1000	400	-60°C à 80°C
<i>Terres de diatomées</i>					
Chromosorb P	Polaire (SiO ₂)	45/60, 60/80, 80/100, 100/120	4-6	-	-
Chromosorb W	Polaire (SiO ₂)	45/60, 60/80, 80/100, 100/120	0,6-3,5	-	-
Noirs de carbone graphités					
<i>Carbotrap</i>					
Carbotrap B	Hydrophobe (carbone)	20/40	100	-	n-C ₄ à n-C ₈
Carbotrap C (= <i>Carbopack C</i> = <i>Carbographe 2^b</i>)	Hydrophobe (carbone)	20/40 (60/80, 80/100)	12	400	n-C ₈ à n-C ₂₀
<i>Carbopack</i>					
Carbopack B (= <i>Carbotrap</i> = <i>Carbographe 1^b</i>)	Hydrophobe (carbone)	60/80, 80/100, 80/120	100	>400	(n-C ₄) n-C ₅ à n-C ₁₄
Carbopack X	Hydrophobe (carbone)	40/60, 60/80, 120/400	240	-	-
Carbopack Y	Hydrophobe (carbone)	40/60, 60/80, 120/400	24	-	-
Tamis moléculaire carbonés					
<i>Carbosieve</i>					
Carbosieve S-III	Hydrophobe (carbone)	60/80	820	400	-60°C à 80°C
<i>Carboxen</i>					
Carboxen 1000	Hydrophobe (carbone)	40/60, 60/80	1200	400	-
Carboxen 1003	Hydrophobe (carbone)	40/60	~1000	400	-
Carboxen 563	Hydrophobe (carbone)	20/45	510	400	-
Carboxen 564	Hydrophobe (carbone)	20/45	400	400	-
Carboxen 569	Hydrophobe (carbone)	20/45	485	400	-

^a Charbon actif : adsorbant présentant une surface complexe et hautement réactive. Peu utilisé pour la mesure des COV

^b Fabriqués par la société LARA (Laboratory Analitici di Ricerca Associati, s.r.l. Rome, Italie), ces adsorbants sont équivalents aux adsorbants fabriqués par Supelco. (Brancaleoni *et al.*, 1999) / existe également le Carbographe 5 (surface hydrophobe (carbone) ; surface spécifique de 560m².g⁻¹.)

Tableau II-3 (b) : Inventaire des adsorbants solides disponibles pour la mesure des composés organiques atmosphériques (partie 2)

Adsorbant	Nature de la surface / Granulométrie	Surface spécifique (m ² .g ⁻¹)	Temp. limite (°C)	Intervalle de volatilité approx. des composés retenus
Polymères				
<i>Tenax</i>	Granulométrie : 60/80, 80/100			
Tenax GC	...Hydrophobe (oxyde de poly-(2,6-diphényl- <i>p</i> -phénylène))	19-30	-	-
Tenax TA	Hydrophobe (oxyde de poly-(2,6-diphényl- <i>p</i> -phénylène))	35	300	bp 100°C à 400°C : n-C ₇ à n-C ₂₆
Tenax GR	Hydrophobe (oxyde de poly-(2,6-diphényl- <i>p</i> -phénylène) with 23% de carbone graphite)	35	350	bp 100°C à 450°C : n-C ₇ à n-C ₃₀
<i>Chromosorb</i>	Granulométrie : 60/80, 80/100, 100/120			
Chromosorb 101	Hydrophobe (copolymère de styrène-divinylbenzène)	<50	275	-
Chromosorb 102	Hydrophobe (copolymère de styrène-divinylbenzène)	350	250	bp 50°C à 200°C
Chromosorb 103	Hydrophobe (polystyrène réticulé)	350	275	-
Chromosorb 105	Hydrophobe (type poly-aromatique)	600-700	250	-
Chromosorb 106	Hydrophobe (polystyrène)	750	225	bp 50°C à 200°C
<i>Porapak</i>	Granulométrie : 50/80, 80/100, 100/120			
Porapak N	Polaire (polyvinylpyrrolidone)	225-350	190	bp 50-150°C : n-C ₅ à n-C ₈
Porapak P	Hydrophobe (copolymère de styrène-divinylbenzène)	100-200	250	
Porapak Q	Hydrophobe (copolymère d'éthyl-vinylbenzène-divinylbenzène)	500-600	250	bp 50°C à 200°C : n-C ₅ à n-C ₁₂
Porapak R	Polaire (polyvinylpyrrolidone)	450-600	250	-
Porapak S	Polaire (polyvinylpyridine)	300-450	250	-
Porapak T	Polaire (éthylène glycol diméthyle adipate)	250-350	190	-
<i>Hayesep</i>	Granulométrie : 60/80, 80/100, 100/120			
Hayesep A	Polaire (copolymère de divinylbenzène-éthylène glycol diméthacrylate)	526	165	Gaz permanents ^c , n-C ₂ , H ₂ S, H ₂ O
Hayesep B	Très polaire (copolymère de divinylbenzène-polyéthylèneimine)	608	190	C ₁ -C ₂ amines, NH ₃ dans H ₂ O
Hayesep C	Polaire (copolymère de divinylbenzène-acrylonitrile)	442	250	Composés polaires
Hayesep D	Hydrophobe (polymère de divinylbenzène)	795	290	Gaz légers, CO, CO ₂
Hayesep Q	Hydrophobe (polymère de divinylbenzène)	582	275	Hydrocarbures, gaz souffrés
Hayesep R	Polaire (copolymère de divinylbenzène-N-vinyl-2-pyrrolidone)	344	250	Hydrocarbures légers, composés chlorés
Hayesep S	Polaire (copolymère de divinylbenzène-4-vinyl-pyridine)	583	250	C ₂ -C ₃ hydrocarbures, composés polaires
Hayesep N	Très polaire (copolymère de divinylbenzène-éthylène glycol diméthacrylate)	405	165	Acétylène, éthylène
Hayesep P	Peu polaire (copolymère de styrène-divinylbenzène)	165	250	NH ₃ , alcool dans H ₂ O
<i>Résines Amberlite</i>				
XAD-2	Hydrophobe (copolymère de styrène-divinylbenzène) (20/60)	300	200	-
XAD-4	Hydrophobe (copolymère de styrène-divinylbenzène) (20/60, 20/50)	725	150	-
XAD-7	Hydrophobe (Résine de polyméthacrylate) (20/60, 20/50)	450	150	-

^c Gaz permanents : H₂, N₂, O₂, Ar, CO, NO

Toutefois, les charbons actifs sont relativement peu utilisés pour la mesure des COV en raison de (1) leur très grande capacité de rétention qui induit une adsorption importante d'eau, (2) les multiples interactions qui ont lieu à la surface de l'adsorbant pouvant induire l'irréversibilité du processus d'adsorption pour certains composés (les composés sont si efficacement retenus qu'ils sont ensuite difficilement désorbés du support), et (3) la possible transformation chimique des espèces adsorbées par réaction avec le support (réaction catalytique) et/ou en présence d'eau et d'ozone (Matisová & Škrabáková, 1995 ; Le Cloirec, 1998 ; Harper, 2000 ; Lhuillier *et al.*, 2000).

Les polymères poreux. Exception faite des Tenax, les polymères poreux (Porapak, Chromosorb, Hayesep et résines Amberlite-XAD) sont compatibles avec la plupart des solvants organiques et sont préférentiellement utilisés dans le cadre d'une adsorption suivie d'une élution des composés piégés par un solvant organique (Harper, 2000). Ainsi les polymères tels que la résine Amberlite XAD-2 et le Chromosorb 102 (tous deux des polymères mésoporeux, *i.e.* diamètres des pores de l'ordre de 2 à 50nm⁹) qui possèdent des propriétés équivalentes sont employés principalement dans l'analyse des composés semi-volatiles (HAP, pesticides) (Le Cloirec, 1998 ; Harper, 2000). Depuis quelques années, les polymères poreux de type Porapak ou Hayesep ont été utilisés pour la séparation chromatographique des composés de petites masses moléculaires contenant les gaz permanents (H₂, N₂, O₂, Ar, CO₂), des espèces halogénées, des composés soufrés, l'eau, des alcools, des aldéhydes et cétones, des acides gras libres, des esters... (Camel & Caude, 1995). Mais ils ont été également exploités dans des mesures par adsorption/thermodésorption de la qualité de l'air en milieu industriel. Le support solide Hayesep D a par exemple été employé pour la mesure des hydrocarbures halogénés constitués de 1 à 2 atomes de carbones (Frank & Frank, 1990 ; Matisová & Škrabáková, 1995). Cependant ces adsorbants présentent l'inconvénient d'avoir une stabilité thermique inférieure à celle des Tenax, ce qui ne permet pas de les conditionner à haute température (contamination initiale observée) (Lhuillier *et al.*, 2000 ; Lee *et al.*, 2006).

Les plus utilisés des polymères poreux sont les Tenax qui sont des polymères d'oxyde de poly-(2,6-diphényl-*p*-phénylène). Cette quasi-suprématie en tant qu'adsorbant à des fins analytiques est due à leur hydrophobicité, à leur haute stabilité à température élevée (T>300°C) et donc à leur compatibilité totale avec le processus de désorption thermique. Il

⁹ Classification de l'IUPAC : Macropores >50nm / Mésopores 2-50nm / Micropores <2nm (Harper, 2000)

faut cependant noter que ce type d'adsorbant possède, contrairement aux autres polymères poreux, une faible surface spécifique (environ $15\text{-}35\text{m}^2.\text{g}^{-1}$) ce qui limite leur capacité de rétention (Le Cloirec, 1998 ; Harper, 2000). Plus précisément, le Tenax GC, premier support solide utilisé avec la désorption thermique, est adapté au prélèvement des composés de volatilité moyenne à élevée (i.e. des composés formés de 6 à 14 atomes de carbone) et certains monoterpènes (Camel & Caude, 1995). Le Tenax TA diffère du Tenax GC de par sa surface spécifique plus élevée ($35\text{m}^2.\text{g}^{-1}$), ce qui lui confère la possibilité de piéger des composés plus volatiles (hydrocarbures halogénés constitués de 2 à 4 atomes de carbone, et les hydrocarbures composés de 6 à 9 atomes de carbone) (Camel & Caude, 1995). Enfin, le Tenax GR est constitué d'une matrice polymère composée à 23% de carbone graphité, ce qui améliore les propriétés d'inertie du support solide. Toutefois, les Tenax présentent des artefacts de prélèvement (dégradation chimique) en présence de O_3 (avec la formation de benzaldéhyde, de phénol et d'acétophénone) et des NO_x (avec la formation de 2,6-diphenyl-p-benzoquinone) (Helmig, 1997 ; Harper, 2000 ; Lee *et al.*, 2006). Roberts *et al.* (1984) ont même rapporté la formation de benzène, toluène, des *n*-alcane en $\text{C}_7\text{-C}_9$ et des aldéhydes en $\text{C}_6\text{-C}_9$. Les Tenax sont relativement hydrophobes (peu ou pas de rétention d'eau), bien que leur capacité à piéger les alcools semble augmenter avec l'humidité, supposant alors une infime adsorption d'eau probable (Lee *et al.*, 2006).

Les noirs de carbone graphités. Le carbone graphité est un matériau présentant une surface homogène dépourvue de pores. Il est préparé à partir d'une graphitisation du carbone à une température d'environ 3000°C sous atmosphère inerte. Cette synthèse permet l'élimination des impuretés volatiles et autres groupes fonctionnels présents en surface du matériau et induit la croissance des structures cristallines graphites (Matisová & Škrabáková, 1995). Les noirs des carbones sont des adsorbants non-sélectifs qui interagissent avec les composés adsorbés via des forces de Van der Waals, qui dépendent de la polarisabilité, de la masse moléculaire et de la géométrie des molécules (Lee *et al.*, 2006). Les noirs de carbones présentent également une très bonne stabilité thermique jusqu'à $T = 400^\circ\text{C}$. Trois types d'adsorbants sont utilisés : les Carbograph (LARA, Italie), les Carbpac (Supelco) et les Carbotrap (Supelco).

Des études comparatives ont montré que les adsorbants de type Carbograph (Carbograph 1 et 2) sont équivalents aux adsorbants fabriqués par Supelco (respectivement Carbpac B et Carbpac C) (Mastrogiacomo *et al.*, 1995 ; Brancaloni *et al.*, 1999). Un troisième adsorbant, le Carbograph 5 a été récemment fabriqué ; il permet une plus forte rétention des composés volatils (hydrocarbures de $\text{C}_2\text{-C}_7$) car il possède une plus grande surface spécifique

($560\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ contre $10\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ pour le Carbographe 1 et $100\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ pour le Carbographe 2) (Brancaleoni *et al.*, 1999 ; Dettmer *et al.*, 2001).

Les supports solides de type Carbotrap et Carbotrap C sont des adsorbants idéaux pour le prélèvement d'une large gamme d'espèces (des hydrocarbures de $\text{C}_4\text{-C}_5$ jusqu'aux *bi*-phényl-polychlorés, les HAP et autres molécules de haut moléculaire). Le Carbotrap ($100\text{m}^2.\text{g}^{-1}$) peut être utilisé pour la majorité des composés constitués de 4 à 8 atomes de carbones, tandis que le Carbotrap C ($10\text{m}^2.\text{g}^{-1}$) est préférentiellement utilisé pour les espèces de haut poids moléculaires.

Les supports solides de type Carbopack B et C sont respectivement les mêmes adsorbants que les Carbotrap et Carbotrap C mais ils possèdent des granulométries de 60-80 mesh au lieu de 20-40 mesh (Helmig & Vierling, 1995). Les adsorbants de type Carbopack peuvent être employés dans le prélèvement des composés constitués de 1 à 10 atomes de carbones, incluant des alcools, acides, amines, cétones, phénols et des hydrocarbures aliphatiques (Camel & Caude, 1995). Parmi les supports solides de type Carbopack, le Carbopack X est un adsorbant récemment synthétisé. Il possède une plus grande surface spécifique ($250\text{m}^2.\text{g}^{-1}$) que les autres adsorbants de cette famille et a été employé dans le prélèvement et la concentration des hydrocarbures de faibles poids moléculaire, ainsi que de nombreux composés oxygénés (Dettmer *et al.*, 2001).

Enfin, le remplacement des adsorbants conventionnels (Tenax) par des adsorbants à base de noirs de carbone graphité a été proposé puisqu'ils sont plus résistants en présence d'ozone (Cao & Hewitt, 1994 ; Bowyer & Pleil, 1995 ; Helmig, 1996 ; Harper, 2000). De plus, ils présentent de très bonnes propriétés en présence d'une humidité relative élevée : relativement peu d'eau s'adsorbe à la surface de ces adsorbants (cf tableau II-4) (Helmig & Vierling, 1995 ; Gawlowski *et al.*, 1999 ; Fastyn *et al.*, 2005).

Les tamis moléculaires carbonés. Ils sont obtenus par pyrolyse contrôlée (400°C) de polymères précurseurs (polyvinylchloride par exemple) dont les caractéristiques physico-chimiques conditionnent les caractéristiques du produit carboné obtenu. Les tamis moléculaires carbonés se présentent sous forme de billes noires très dures ayant des surfaces spécifiques importantes, pouvant égaler parfois celles des charbons actifs (surface spécifique $\approx 1000\text{m}^2.\text{g}^{-1}$). Leur surface présente des micropores (taille des pores inférieure à 2nm^{10}) ce qui leur confère des propriétés de rétention très élevée. Ils sont utilisés par exemple pour le

¹⁰ Classification de l'IUPAC : Macropores $>50\text{nm}$ / Mésopores $2\text{-}50\text{nm}$ / Micropores $<2\text{nm}$ (Harper, 2000)

prélèvement des gaz permanents et les hydrocarbures constitués de 2 à 4 atomes de carbone) (Camel & Caude, 1995 ; Pollmann *et al.*, 2006). Leur très forte capacité de rétention induit deux conséquences majeures : (1) ces adsorbants sont rarement utilisés seuls, mais sont souvent associés à d'autres adsorbants, dans des cartouches appelées « mutli-adsorbant » (cf. paragraphe II-1-2), et (2) l'adsorption de l'eau sur ce type de matériau n'est pas négligeable ; elle peut atteindre jusqu'à 450mg d'eau retenue par gramme d'adsorbant (Helmig & Vierling, 1995 ; Grawlowski *et al.*, 1999 ; Lhuillier *et al.*, 2000). Le tableau II-4 présente la masse maximale retenue sur un certain nombre de supports solides, dont les adsorbant de type tamis moléculaires carbonés :

Tableau II-4. Masses maximales d'eau adsorbée sur différents supports solides (moyenne de 2 prélèvement, T=20°C, RH=95%) (d'après Grawlowski *et al.*, 1999)

	Surface spécifique (m ² .g ⁻¹)	Masse d'eau adsorbée (mg)
Carbosieve S-III	820	330
Carboxen 569	485	194
Carboxen 1000	1200	450
Carboxen 1001	500	170
Charbon actif	1000	690
Porapak T	230-350	110
Porapak N	250-300	115
Chromosorb 108	100-200	65
Chromosorb 106	700-800	<5
Tenax GC	18-30	<5
Carbotrap B	100	<5
Carbotrap C	10	<5

II-2. Utilisation des adsorbants solides pour la mesure des composés carbonylés atmosphériques

Depuis quelques années, la méthode d'analyse associant « adsorption sur un support solide » et « thermodésorption » a été appliquée à l'analyse de composés organiques oxygénés

atmosphériques, comme les composés carbonylés (König *et al.*, 1995 ; Hallama *et al.*, 1998 ; Possanzini *et al.*, 2000a ; Hakola *et al.*, 2003 ; Dincer *et al.*, 2006).

Les cartouches d'adsorbants solides utilisées se présentent sous forme de tubes inox ou pyrex dans lesquels sont disposés les adsorbants solides. Les tubes sont généralement de taille réduite : longueur de 100-180mm, diamètre extérieur de 4-6mm et diamètre intérieur de 2-3mm. Les adsorbants solides sont maintenus en place à l'intérieur des tubes à l'aide de petites « bouchons » de laine de verre. Pour le prélèvement de l'air, la cartouche est installée soit en amont d'une pompe à air qui aspire l'air au travers de la cartouche (prélèvement actif) soit la cartouche est simplement mise en contact avec l'air à échantillonner (prélèvement passif). Toutefois, le prélèvement « actif » est souvent préféré dans l'analyse des COV atmosphériques en raison de sa plus grande sensibilité (analyse des niveaux de concentration de l'ordre du ppb, voire du ppt) (Hallama *et al.*, 1998). Le temps d'échantillonnage est généralement compris entre 2 et 40min (débit de prélèvement de l'ordre de 100mL.min⁻¹ ; Hakola *et al.*, 2003 ; ; Komenda *et al.*, 2003 ; Dincer *et al.*, 2006). Après le prélèvement, les tubes sont directement installés à l'intérieur de l'unité de désorption thermique couplée au chromatographe en phase gazeuse. La thermodésorption s'effectue par chauffage rapide du tube de telle manière à transférer l'intégralité de l'échantillon dans l'instrument d'analyse (température de désorption comprise entre 80 et 300°C).

Une synthèse des différents adsorbants utilisés pour le prélèvement des composés carbonylés atmosphériques a été proposée par l'USEPA (méthode USEPA TO-17, 1996). Cette étude révèle que (1) l'acétone et l'acétaldéhyde sont quantitativement piégés sur le Carbosieve S-III (820m².g⁻¹, 60-80mesh), (2) les composés carbonylés constitué de 3 à 7 atomes de carbone sont quantitativement piégés sur le Carbopack B (100m².g⁻¹, 60-80 mesh), et enfin que (3) les composés constitué de 7 à 13 atomes de carbone sont quantitativement piégés sur le Carbotrap C (10m².g⁻¹, 20-40 mesh). Cette étude montre également que les polymères poreux tels que le Tenax GR (35m².g⁻¹) et le Chromosorb 106 (750m².g⁻¹) peuvent être utilisés pour le prélèvement de certains composés carbonylés de poids moléculaire élevé : le Tenax retient quantitativement les composés carbonylés constitués de plus de 5 atomes de carbone tandis que le Chromosorb 106 retient les composés carbonylés constitués de 4 à 7 atomes de carbones. Il en résulte que les adsorbants principalement utilisés sont de type Tenax, noirs de carbones (Carbopack et Carbotrap) et tamis moléculaires (Carbosieve S-III).

Cependant, tous les adsorbants d'une même famille ne sont pas équivalents. Les performances du Tenax GR, du Tenax TA, du Carbopack B et du Carbopack X (nouvellement synthétisé)

ont été étudiées plus récemment par Lee *et al.* (2006) pour le prélèvement des composés carbonylés constitués de plus de 5 atomes de carbone. Il résulte de leur étude que si les 3 premiers adsorbants solides permettent effectivement un piégeage quantitatif de ces composés carbonylés. En revanche, le Carbopack X ($240\text{m}^2.\text{g}^{-1}$, 40-60 mesh), récemment proposé en raison de l'absence d'artéfact de prélèvement en présence d'ozone, possède une faible efficacité de collection pour les composés carbonylés (autres que les aldéhydes aliphatiques). Dettmer *et al.*, (2001) ont également observé que le Carbotrap X ($250\text{m}^2.\text{g}^{-1}$, 20-40 mesh) ne permettait pas une restitution complète de certains composés carbonylés. L'hypothèse énoncée est une irréversibilité de l'adsorption sur cet adsorbant, ce qui a pour conséquence une mauvaise restitution des composés carbonylés trop fortement retenus (l'acétaldéhyde, l'acétone et la méthacroléine ont un rendement de piégeage de 80% tandis que l'acroléine et le propionaldéhyde ont un rendement de piégeage de seulement 40%).

Toutefois, ces études montrent qu'un seul adsorbant ne suffit pas à piéger efficacement tous les composés d'intérêt, car ils possèdent des volatilités différentes. Il est préférable alors d'associer plusieurs adsorbants dans une même cartouche de prélèvement, espérant ainsi piéger une large gamme de COV (en veillant à bien choisir les adsorbants). Les combinaisons courantes incluent l'association du Tenax TA ou GR et du Carbosieve, ainsi que l'association de plusieurs adsorbants carbonés graphités de surfaces spécifiques croissantes (Carbotrap C/Carbopack B/Carbosieve SIII). Le schéma d'une telle cartouche est présenté en figure II-3.

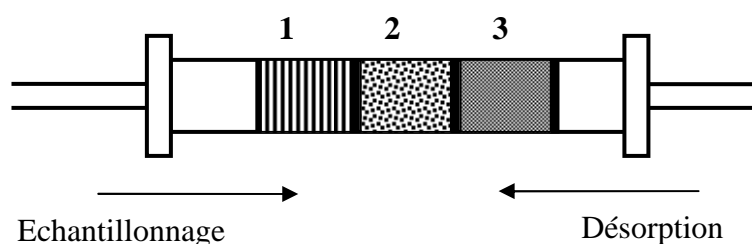


Figure II-3. Schéma d'une cartouche remplie avec plusieurs adsorbants différents (avec le pouvoir adsorbant des supports solides tel que : adsorbant 1 < adsorbant 2 < adsorbant 3).

Dans la cartouche, les différents adsorbants sont placés dans l'ordre croissant des énergies de désorption (par exemple, Carbotrap C < Carbopack B < Carbosieve S-III). Ainsi, les composés possédant la plus petite masse moléculaire traversent le piège et s'adsorbent sur la dernière couche de la cartouche (adsorbant 3). La couche d'adsorbant *n-1* empêche un COV d'atteindre la couche *n* sur laquelle il pourrait s'adsorber de manière irréversible (les composés sont si efficacement retenus qu'ils sont ensuite difficilement désorbés du support). Pour la désorption, le sens du flux de gaz est inversé par rapport à celui de l'échantillonnage. Par conséquent, lorsque le tube est chauffé pour la désorption, l'énergie requise pour la volatilisation est minimum (chaque composé est adsorbé sur un adsorbant où la désorption est facile et il n'y a pas de risque de ré-adsorption sur la cartouche). Le tableau II-5 présente quelques applications de cartouches « multi-adsorbants » rapportées dans la littérature pour le prélèvement des composés carbonylés atmosphériques.

Tableau II-5. Exemple d'application des supports solides pour le prélèvement actif des composés carbonylés atmosphériques (MEK = méthyle-éthyle-cétone, MIBK = méthyle-isobutyle-cétone)

Adsorbant solide	Composés étudiés	Références
Tenax-TA / Carbotrap	Hexanal, méthyle-vinyle-cétone, 2-butanone, 3-pentanone	König <i>et al.</i> , 1995
Tenax-TA / Carbopack B	Méthyle-vinyle-cétone, méthacroléine	Hakola <i>et al.</i> , 2003
Tenax-TA / Carboxen 1000	Acroléine, butyraldéhyde, crotonaldéhyde, valéraldéhyde, 2-butanone, acétone	Dincer <i>et al.</i> , 2006
Carbograph 2 / Carbograph 1 / Carbograph 5	Aldéhydes de C ₂ à C ₁₂	Possanzini <i>et al.</i> , 2000a
Tenax TA / Carbopack X	Méthacroléine, 2-butanone, méthyle-vinyle-cétone	Komenda <i>et al.</i> , 2003
Carbopack B / Carbosieve S-III	cétones (acetone, 2-butanone), esters et alcools	Hallama <i>et al.</i> , 1998
Carboxen 569 / Carbosieve S-III	aldéhydes (acétaldéhyde, propionaldéhyde, méthacroléine, hexanal, 2-methylbutyraldéhyde)	
bille de verre / Carbopack B / Carbosieve S-III	Acétaldéhyde, acétone, butyraldéhyde, méthacroléine, MEK, méthyle-vinyle-cétone, valéraldéhyde	Millet <i>et al.</i> , 2005
Carbotrap C / Carbopack B / Carbosieve S-III	Aldéhydes de C ₂ à C ₁₃ , acétone, 2-butanone, MEK, MIBK	Méthode USEPA TO-17, 1996

De telles associations permettent de prélever efficacement des composés carbonylés atmosphériques dans une large gamme de volatilité. Considérant les données seules du tableau II-5 les meilleures associations semblent être les associations « Carbograph 2 / Carbograph 1 /

Carbograph 5 » ou « Carbotrap C / Carbopack B / Carbosieve S-III » qui permet la rétention des composés carbonylés atmosphériques de C₂ à C₁₂. Cependant, le formaldéhyde, composé le plus important à mesurer en raison de ses propriétés néfastes sur la santé humaine semble exclu de toutes ces études. En effet, il est relativement peu retenu par l'ensemble des adsorbants proposés (Possanzini *et al.*, 2000a).

Outils d'analyse et limites de détection associés au prélèvement par adsorption/thermodésorption des composés carbonylés atmosphériques. L'analyse des composés carbonylés sans dérivation chimique préalable s'effectue par chromatographie en phase gazeuse (GC). Ainsi, après la thermodésorption des tubes de prélèvement ($T_{des}=80-300^{\circ}\text{C}$), les composés d'intérêt sont transférés dans le dispositif d'analyse. Un certain nombre d'auteurs (Yokouchi *et al.*, 1990; Leibrock & Slemr, 1997 ; Hallama *et al.*, 1998 ; Possanzini *et al.*, 2000a) ont proposé l'emploi de cette stratégie d'analyse pour les composés carbonylés atmosphériques. La séparation chromatographique en phase gazeuse est alors associée soit à une détection par ionisation de flamme (GC/FID) soit par spectrométrie de masse (GC/MS) respectivement. L'annexe 2 présente des exemples détaillés de système analytique employé pour l'analyse des composés carbonylés atmosphériques (d'après Leibrock & Slemr, 1997 ; Hallama *et al.*, 1998 ; Possanzini *et al.*, 2000a ; Dincer *et al.*, 2006).

Cependant, une fois encore le formaldéhyde est le composé qui pose problème : il est très peu sensible en FID. Yokouchi *et al.* (1979) et Cardin & Robinson (2002) ont toutefois rapporté l'utilisation possible de la spectrométrie de masse pour l'analyse du formaldéhyde. Les limites de détection en GC/MS observées pour les composés carbonylés sont très intéressantes et largement plus faibles que celles rencontrées dans les analyses par chimisorption (Possanzini *et al.*, 2000a). Le tableau II-6 présente la quantité minimale détectable de quelques composés carbonylés atmosphériques observés par Possanzini *et al.* (2000a).

Tableau II-6. Quantité minimale détectable (ng) en composés carbonylés rapportés pour deux méthodes analytiques différentes : (d'après Possanzini *et al.*, 2000a)¹¹

Composés	Méthode 1 :	Méthode 2 :	Composés	Méthode 1 :	Méthode 2 :
Formaldéhyde	- ¹²	30	Heptanal	1,5	50
Acétaldéhyde	1,0	50	Octanal	2,0	60
Acétone	1,0	60	Nonanal	2,5	75
Propionaldéhyde	1,0	50	Decanal	3,5	100
Butyraldéhyde	1,2	80	Undecanal	4,0	135
Valéraldéhyde	1,2	35	Dodecanal	5,0	185
Hexanal	1,5	40			

Méthode 1 : Cartouche Carbograph 2/Carbograph 1/Carbograph 5 suivie d'une analyse par GC/MS ;

Méthode 2 : Cartouche Sep Pak-DNPH suivie d'une analyse par LC/UV-Visible

II-3. Physisorption et Cryogénie

II-3-1. Théorie thermodynamique du processus d'adsorption

Quand un composé A s'adsorbe sur une surface M, il s'établit un équilibre entre la phase gazeuse et la phase solide suivant la réaction (II-3).



La constante d'adsorption K_A de l'équilibre thermodynamique peut être déterminée à partir de l'équation (II-4)

$$K_A = e^{\frac{-\Delta H_{ads}}{R.T}} \quad (\text{II-4})$$

où ΔH_{ads} est l'enthalpie d'adsorption. Elle correspond à l'énergie libérée lors de l'adsorption d'une molécule de composé sur le matériau adsorbant ($\Delta H_{ads} < 0 \text{ kJ.mol}^{-1}$). On observe que K_A

¹¹ valeurs issues de la synthèse bibliographique réalisée par Possanzini *et al.* (2003)

¹² Aucune limite de détection n'est renseignée pour le formaldéhyde car il n'est pas retenu par les adsorbants testés.

augmente si on diminue la température (T en K). L'adsorption à froid permet donc d'augmenter les capacités d'adsorption d'un matériau donné. Ce phénomène sera étudié dans ce travail pour le prélèvement des composés carbonylés (avec notamment l'objectif de réussir à retenir de manière efficace le formaldéhyde).

II-3-2. Adsorption à froid ou « cryogénie »

La cryogénie par immersion dans l'azote liquide ($T_{eb} = -196^{\circ}\text{C}$) d'un tube en verre ou en inox (souvent en forme de U) rempli de billes de verre a été rapportée dans la littérature et utilisée pour le prélèvement de composés carbonylés (Tuß *et al.*, 1982 ; Leibrock & Slemr, 1997 ; Levart & Veber, 2001). A ces températures, les composés carbonylés condensent sans qu'il n'y ait nécessairement d'adsorption sur un support solide. De cette manière, tous les composés carbonylés atmosphériques sont retenus, y compris le formaldéhyde (Tuß *et al.*, 1982 ; Levart & Veber, 2001). Malgré son efficacité incontestable, ce type de dispositif avec de l'azote liquide n'est pas compatible avec un instrument de terrain (trop lourd et trop difficile à gérer sur le terrain). Il existe, toutefois, un autre dispositif de refroidissement, l'effet Peltier (aussi appelé "effet thermoélectrique") qui permet de descendre à des températures inférieures à 0°C . Il s'agit d'un phénomène physique de transfert de chaleur en présence d'un courant électrique. L'effet se produit dans des matériaux conducteurs de natures différentes liés par des jonctions (contacts). Une des jonctions se refroidit pendant que l'autre se réchauffe. A l'aide d'un dispositif simple par effet Peltier, il est possible d'atteindre des températures de l'ordre de -30°C . Cependant, on observe que si l'on s'écarte de -196°C (température optimale de piégeage atteinte par l'immersion du piège dans l'azote liquide), les rendements de piégeage baissent de manière brutale notamment pour les composés carbonylés les plus volatils (figure II-4).

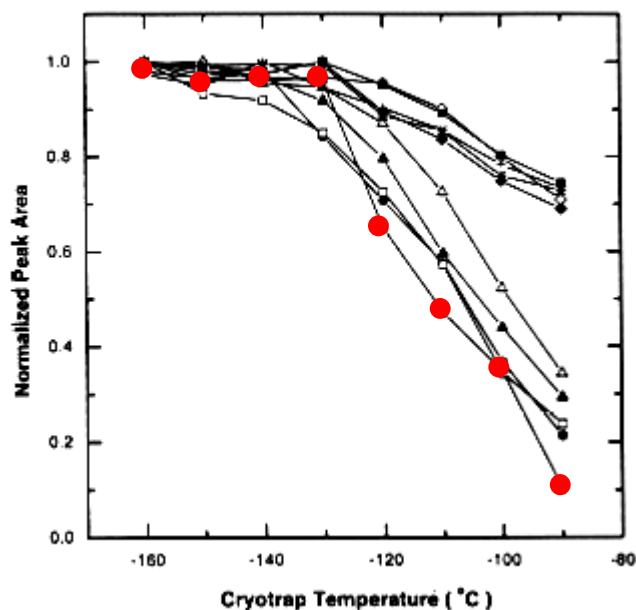


Figure II-4 Perte du rendement de piégeage de l'acétone (en rouge) en fonction de la température de cryogénie (d'après Wu *et al.*, 2003, piège rempli de billes de verre)

Il est donc intéressant d'associer les propriétés des adsorbants solides et de la cryogénie à -30°C afin de piéger efficacement les composés carbonylés. Ce dispositif est couramment employé pour les « pièges de refocalisation ». Dans la chaîne analytique de thermodésorption, ce type de piège est situé entre le tube de prélèvement et l'analyseur ; il permet de focaliser l'échantillon gazeux issu de la thermodésorption sur un second tube souvent plus petit, afin d'assurer l'injection d'une bande chromatographique fine dans l'outil d'analyse. Plusieurs auteurs ont également utilisé cette technique « d'adsorption sur un support solide à froid » pour le prélèvement de COV atmosphériques, principalement des hydrocarbures très volatils (Moschonas & Glavas, 1997 ; Wang *et al.*, 2000, 2002 ; Pollmann *et al.*, 2006). L'enjeu de ce travail de thèse est d'appliquer cette stratégie au prélèvement des composés carbonylés (avec notamment l'objectif de piéger de manière quantitative les composés les plus volatils, comme le formaldéhyde).

II-3-3. Interférences

Bien que cette stratégie semble adaptée au prélèvement des COV atmosphériques, l'adsorption sur un support solide à froid présente toutefois quelques artéfacts qu'il est essentiel de prendre en compte.

Ozone. Les températures de fusion et d'ébullition de l'ozone sont respectivement $T_f = -192,1^\circ\text{C}$ et $T_{eb} = -111,9^\circ\text{C}$ à pression atmosphérique. Au cours d'un prélèvement d'air par cryogénie à l'aide d'argon liquide ($T_{eb} = -186^\circ\text{C}$) ou d'azote liquide ($T_{eb} = -196^\circ\text{C}$), l'ozone est piégé simultanément aux COV. La concentration d'ozone dans le piège est donc importante, et les réactions induites par l'ozone peuvent se produire lors de la désorption lorsque le piège est brutalement réchauffé (thermodésorption) (Helmig, 1997). En prélevant à -30°C , ces interférences sont négligeables car peu d'ozone est piégé sur la cartouche. De plus, les cinétiques des réactions hétérogènes des composés carbonylés présents en phase solide avec l'ozone gazeux sont fortement ralenties.

H₂O. L'eau peut naturellement venir s'adsorber à la surface des adsorbants solides (compétition entre les COV et l'eau pour les sites d'adsorption disponibles) mais surtout, à froid ($T < 0^\circ\text{C}$), l'eau va directement se condenser dans le piège et éventuellement l'obstruer limitant ainsi la quantité d'air qu'il est possible d'échantillonner (Camel & Caude, 1995 ; Helmig & Vierling, 1995). Leibrock & Slemr (1997) ont observé qu'avec une humidité relative de 100%, la quantité d'air échantillonné ne peut dépasser 1,2 litres (ce qui correspond à 22 μL de glace formée par immersion du piège rempli de billes de verre dans l'azote liquide). Cependant, la restitution de l'ensemble de l'échantillon est compatible avec la sensibilité de la chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse rapportée par Leibrock & Slemr (1997) : les limites de détection sont comprises entre 16 et 31 pptv pour les composés carbonylés mesurés (acétaldéhyde, acroléine, propionaldéhyde, acétone, méthacroléine, méthyle-vinyle-cétone, butyraldéhyde, 2-butanone, valéraldéhyde).

L'eau présente dans les échantillons, en plus d'obstruer les pièges, va être un interférent majeur dans les analyses en GC/MS (dégradation des colonnes chromatographique et/ou perturbation du signal mesuré et réduction du temps de vie des détecteurs). De nombreuses solutions sont proposées afin d'éliminer l'eau résiduelle retenue par les supports solides. Cependant, les différents dispositifs proposés (membrane Nafion® par exemple) présentent

l'inconvénient de piéger une fraction des composés carbonylés hydrosolubles (formaldéhyde notamment) (Helmig & Vierling, 1995 ; Zielinska *et al.*, 1996). Pour résoudre ce problème, d'abord Berg & Jonsson (1984), puis Leibrock & Slemr (1997) ont proposé une pré-séparation chromatographique de l'échantillon en amont de l'analyse chromatographique propre ; ce procédé permet, en plus d'isoler la fraction organique des composés carbonylés des autres composés éventuellement piégés sur le tube de prélèvement, d'éliminer l'eau avant d'être collecté sur le piège de refocalisation. Ce procédé sera largement détaillé dans le chapitre V.

II-4. Bilan

Cette technique couplant « adsorption à froid/thermodésorption » et « analyse par GC/MS » semble offrir les meilleurs compromis pour notre étude :

- autonomie totale du dispositif de prélèvement (pas de préparation particulière des tubes de prélèvement et la possible thermodésorption directement couplée au système d'injection de l'analyseur, ce qui induit aucune manipulation de l'échantillon)
- temps de prélèvement relativement courts (2-40minutes) qui sera dépendant de la limite de détection de l'outil d'analyse sélectionné
- zéro déchet organique
- faibles interférences en présence d'oxydants atmosphériques (ozone)

Dans ce contexte, la suite de cette étude se présente sous forme d'une étude de faisabilité : il est question, en effet, d'adapter la stratégie d'analyse par adsorption/thermodesorption aux composés carbonylés atmosphériques et non de développer une méthode robuste pour leur prélèvement. Il est en effet nécessaire de comprendre le comportement des composés carbonylés sur les adsorbants solides en fonction de la température d'adsorption (et/ou de thermodésorption), de réussir à piéger de manière quantitative tous les composés carbonylés y compris le formaldéhyde (composé clé en raison de son caractère cancérigène), et enfin il est nécessaire de mettre en place un dispositif original et performant afin de fournir une analyse spécifique malgré la perte de la dérivation chimique (perte de la spécificité). L'ensemble de ces paramètres a fait l'objet d'un développement instrumental au sein du laboratoire ; les résultats sont présentés dans les chapitres suivants.

Chapitre III

Evaluation des performances du prélèvement des composés carbonylés atmosphériques par adsorption sur un support solide : Matériels et Méthodes

Introduction

Au début de ce travail de thèse, seul existait, au sein du laboratoire, le dispositif de prélèvement des composés carbonylés atmosphériques par transfert dans une phase liquide (chambre à brouillard et tube à écoulement). Mon travail a été de développer toute une instrumentation permettant d'étudier le prélèvement de ces composés par adsorption/thermodésorption sur différents supports solides. Il a fallu pour cela sélectionner un ou plusieurs adsorbants solides susceptibles de pouvoir retenir les composés carbonylés, de disposer d'un système de génération des composés carbonylés en phase gazeuse (gaz étalon) (paragraphe II), et enfin de disposer d'un outil d'analyse sélectif et sensible. Récemment acquis au laboratoire, le Spectromètre de Masse à ionisation chimique par Réaction de Transfert de Proton (PTRMS) s'est révélé un excellent outil permettant la mesure en continu du flux gazeux entrant (paragraphe III). Il a donc été intégré au dispositif, permettant ainsi la mesure du flux gazeux généré par le dispositif de génération, la mesure du flux gazeux en sortie du piège (piège maintenu à froid pendant l'étape de désorption, et piège maintenu à haute température pendant l'étape de désorption). L'ensemble des éléments de ce dispositif ainsi que son fonctionnement sont détaillés dans les paragraphes suivants.

Compte tenue de la gamme très large de volatilité des composés carbonylés atmosphériques ($160 \text{ Pa} < P_{\text{vap}} < 86000 \text{ Pa}$ à $T=25^\circ\text{C}$), il semblerait nécessaire d'employer une cartouche constituée non d'un seul support solide, mais de plusieurs supports solides, de force de rétention différentes. Les informations issues de la littérature seule ne permettent pas de sélectionner de manière unanime un ou plusieurs adsorbants (cf. paragraphe II-2 du chapitre précédent). Toutefois, les noirs de carbones de type Carbotrap C, Carbopack B semblent présentés de bonnes caractéristiques (inertie, moindre adsorption d'eau). Un adsorbant de plus forte capacité d'adsorption a été également sélectionné, le Carbosieve S-III (famille des tamis moléculaires) car il possède une très grande surface spécifique ($820\text{m}^2.\text{g}^{-1}$) et donc une très grande capacité de rétention avec l'objectif de retenir le formaldéhyde, non retenu par des adsorbants moins forts. Le tableau III-1 synthétise les propriétés des adsorbants solides sélectionnés en matière d'artéfact de prélèvement (dégradation, contamination initiale).

Tableau III-1. Comparaison des caractéristiques de différents adsorbants solides

	Tenax TA ou GC (19-35 m ² .g ⁻¹)	Carbotrap C (12 m ² .g ⁻¹)	Carbopack B (100 m ² .g ⁻¹)	Carbosieve SIII (820 m ² .g ⁻¹)
Contamination initiale	+++ ⁽¹⁾	-	-	-
Adsorption d'eau	-	-	+ ⁽²⁾	+++ ⁽²⁾
Dégradation en présence d'oxydants	+++ ⁽³⁾	-	-	-
Reactions catalytiques en présence d'ozone⁽¹⁾	+++	+	+	-

⁽¹⁾ Lee et al., 2006 / ⁽²⁾ Helmig & Vieling, 1995 ; Kumar & Viben, 2007 / ⁽³⁾ Helmig, 1996

Un frein à l'utilisation des « noirs de carbones » a été rapporté en raison de la possibilité d'engendrer des réactions catalytiques entre le composé adsorbé et l'ozone (McClenny *et al.*, 2001 ; Lee *et al.*, 2006); cependant, dans le cas présent, on peut penser que ces réactions seront fortement réduites en utilisant des températures d'adsorption au voisinage de $T_{ads} = -30^{\circ}\text{C}$ (d'après la loi de dépendance en température des constantes cinétiques – loi d'Arrhénius- plus la température est basse, plus les cinétiques de réactions sont lentes). Par ailleurs, l'adsorption éventuelle d'eau ne constitue pas un frein à l'utilisation du Carbopack B ou du Carbosieve SIII en raison de sa possible élimination en amont de l'analyse (Cf chapitre V). Ce présent travail de thèse vise donc à caractériser les performances de ces trois adsorbants solides (Carbotrap C, Carbopack B et Carbosieve SIII) pour le prélèvement des composés carbonylés.

I. Description du dispositif de génération des composés carbonylés gazeux

Introduction

La détermination des rendements de piégeage par adsorption de composés organiques volatils (COV) sur un support solide nécessite de disposer d'un flux de gaz étalon des COV étudiés. Ne disposant pas au laboratoire d'une bouteille certifiée contenant les composés carbonylés ciblés par notre étude (formaldéhyde, acétaldéhyde, acétone, 2-butanone, méthyle-vinyle-cétone, valéraldéhyde, benzaldéhyde), il a été nécessaire de mettre en place un dispositif expérimental permettant de les générer sous forme gazeuse. Il s'agissait de produire à volonté un flux gazeux contenant une concentration connue et stable dans le temps d'un ou plusieurs composés carbonylés. Les concentrations générées devaient être ajustables du ppmv jusqu'au ppbv afin de permettre de tester l'efficacité du piège dans une large gamme de concentration.

Après un bref descriptif des différentes méthodes présentées dans la littérature, ce chapitre décrit le principe de fonctionnement du dispositif expérimental développé au cours de ce travail de thèse.

I-1. Etude bibliographique

De nombreuses méthodes permettant la génération des composés organiques volatils ont été présentées dans la littérature. On range généralement ces méthodes en deux grandes catégories : les méthodes statiques et les méthodes dynamiques (Jacob *et al.*, 1998 ; Temime, 2002 ; Cozic, 2004 ; Koziel *et al.*, 2004 ; Desauziers, 2004). Le tableau III-2 présente quelques unes des applications des dispositifs de génération proposés dans la littérature.

Tableau III-2. Exemples d'application des dispositifs de génération

Dispositif de génération	Composés générés	Conditions expérimentales	Référence
Dispositifs de génération statiques			
Sac Tedlar (10L d'air)	Méthyle-nitrile, éthyle-nitrile, méthanol, éthanol, éthylène-oxide, formate de méthyle	$d_{air}=100\text{mL.min}^{-1}$	Jonsson & Berg 1983
Ballon en verre sous vide	Formate de méthyle, acétate de vinyle, acétate d'éthyle, acétate de propyle, acétate de butyle, éthyle-tert-butyl-éther, méthyle-tert-butyl-éther, méthyle-tert-amyle-éther, 2-butanone, 3-méthyle-butan-2-one, 4-méthyle-pentan-2-one, Hex-5-ène-2-one, valéraldéhyde, hexanal, heptanal, octanal	-	Denis <i>et al.</i> , 2000
Dispositifs de génération dynamiques			
Tubes à perméation	BTEX, COV chlorés, formaldéhyde	Tubes certifiés (NIST), four thermostaté $T=40^{\circ}\text{C}$, $d_{air/N_2}=1000\text{-}4000\text{sccm}$	Koziel <i>et al.</i> , 2004
Tube à perméation	Formaldéhyde	Tube certifié de paraformaldéhyde, température $T=69^{\circ}\text{C}$, $d_{air}=50\text{mL.min}^{-1}$	Cofer & Edahl, 1986
Tube à diffusion	Acroléine, acétone, méthacroléine, 3-butèn-2-one, 2-butyraldéhyde, 3-méthylbutyraldéhyde, benzène, méthyle-isobutyle-cétone, hexanal	Four thermostaté, $T=25\text{-}50^{\circ}\text{C}$ ($d_{N_2}=20\text{mL.min}^{-1}$) dilution du système dans 50L.min^{-1}	Jonsson & Berg, 1983
Tube à perméation	Naphtalène	Température ($T=5\text{-}40^{\circ}\text{C}$), humidité relative (10-90%), $d_{air}=0\text{-}5\text{L.min}^{-1}$	Temime, 2002
Tube à perméation	Acétaldéhyde, Acétone	-	O'Hara & Singh, 1988
Injection par seringue	<i>n</i> -alcanes ($\text{C}_5\text{H}_{12}\text{-C}_{15}\text{H}_{32}$)	Seringue de $500\mu\text{L}$, température d'injection $T=90^{\circ}\text{C}$, $d_{air}=1\text{-}4\text{L.min}^{-1}$	Koziel <i>et al.</i> , 2004
Injection par seringue	Acétone, méthyle-éthyle-cétone, acétate d'éthyle, tétrahydrofurane, <i>n</i> -heptane, toluène	Température $T=45^{\circ}\text{C}$, $d_{air}=1,5\text{L.min}^{-1}$, $d_{liq}=\text{quelques } \mu\text{L.h}^{-1}$	Cozic, 2004
Injection par seringue	Pentane, furane, hexane, acétaldéhyde, acroléine, propionaldéhyde, méthacroléine, acétone	Température $T=100^{\circ}\text{C}$; $d_{liq}=10\mu\text{L.h}^{-1}$ $d_{N_2}=150\text{mL.min}^{-1}$, dilution du système dans 7L.min^{-1}	Dettmer <i>et al.</i> , 2001

I-1-1. Méthodes statiques

Les méthodes statiques sont principalement utilisées lorsque le volume de gaz étalon à produire est relativement faible (quelques litres). Ces méthodes consistent à injecter une quantité connue de produit pur à l'état liquide ou gazeux, dans un volume connu de gaz neutre. Classiquement, le standard liquide ou gazeux est injecté à l'aide d'une micro-seringue dans un ballon en verre préalablement mis sous vide (Denis *et al.*, 2000) ou dans un sac Tedlar® (Jonsson & Berg, 1983). Le composé se vaporise alors entièrement à condition que la pression partielle reste inférieure à sa pression de vapeur saturante. Le ballon est ensuite placé à pression atmosphérique ou en légère surpression par ajout d'un gaz neutre. La connaissance de la quantité de COV injectée et du volume dans lequel le composé étalon est dilué permet de calculer la concentration théorique du produit. Cette méthode est couramment utilisée pour la fabrication de bouteilles de gaz étalons certifiés.

Cette méthode présente cependant plusieurs inconvénients :

- L'adsorption d'une fraction des produits sur les parois du dispositif est quasi systématique dans des proportions variables selon la nature des composés injectés et des parois de l'enceinte. Cette perte entraîne inévitablement un écart entre la concentration réelle et la concentration théorique, à moins de disposer d'un analyseur en ligne préalablement étalonné.
- Ce type de dispositif souffre d'une relative imprécision sur la quantité de liquide injectée. Ce phénomène est particulièrement sensible pour les travaux à très faibles concentrations, ce qui limite le domaine d'utilisation (Cozic, 2004).

I-1-2. Méthodes dynamiques

Les méthodes dynamiques consistent à introduire, en continu, une quantité connue du COV d'intérêt (liquide ou gaz) dans un flux constant de gaz neutre.

Ces méthodes de génération sont particulièrement adaptées à la production de grands volumes d'échantillons (plusieurs centaines de litres sont nécessaires) et lorsque la vitesse du flux de gaz neutre est contrôlée par une pompe (Desauziers, 2004). De nombreuses méthodes ont été décrites (Koziel *et al.*, 2004), mais le tube à perméation (Cofer & Edahl, 1986 ; MDHS 4,

1986 ; O'Hara & Singh, 1988 ; Temime, 2002) ou la diffusion (Jonsson & Berg, 1983 ; Possanzini *et al.*, 2000 a et b) ainsi que l'injection à l'aide d'un pousse-seringue (MDHS 3, 1990 ; Hallama *et al.*, 1998 ; Detmerr *et al.*, 2001 ; Desauziers, 2004 ; Koziel *et al.*, 2004) restent les plus utilisés. Le modèle dynamique limite les phénomènes de perte liés à l'adsorption des COV sur les parois du dispositif de génération dès lors que l'équilibre entre la phase gazeuse et les parois est atteint.

I-1-2-1. Tube à perméation et à diffusion

(a) Tube à perméation. Le dispositif de perméation (figure 1) peut se présenter sous la forme d'un tube scellé en PTFE rempli d'un COV pur à l'état liquide (MDHS 4, 1986 ; O'Hara & Singh, 1988 ; Desauziers, 2004 ; Koziel *et al.*, 2004) ou solide (Cofer & Edahl, 1986). La fraction de COV volatilisée dans la cellule de perméation diffuse au travers de la paroi perméable de cette dernière (Temime, 2002). Ces cellules sont maintenues à température constante dans une enceinte parfaitement thermostatée. La pression partielle du COV à l'intérieur du tube de perméation est égale à la pression de vapeur saturante, tandis que la pression partielle de ce même COV dans le flux d'air autour de la cellule de perméation est nulle. Ainsi, il s'établit un gradient de pression de part et d'autre de la membrane de perméation, entraînant une diffusion régulière du COV vers l'extérieur de la cellule (Cozic, 2004). Basée sur des équilibres thermodynamiques d'évaporation (liquide) ou de sublimation (solide), la perméation des composés au travers d'une membrane dépend de la nature du COV, de la structure de la membrane, de la température, et de la pression partielle dans le tube et à l'extérieur.

(b) Le tube à diffusion. Le dispositif de diffusion met en jeu un dispositif similaire au tube à perméation (réservoir en verre ouvert), mais ne dispose pas de membrane de perméation (Jonsson & Berg, 1983 ; Possanzini *et al.*, 2001 ; Koziel *et al.*, 2004). Selon la géométrie du tube à diffusion, il se crée un gradient de concentration entre la surface du COV solide (ou liquide) et la sortie du tube. La cinétique de diffusion est gouvernée par la température, le gradient de concentration dans le tube de diffusion, et par la géométrie du tube de diffusion (Koziel *et al.*, 2004). La figure III-2 présente un exemple de tube à diffusion utilisé pour générer un gaz étalon constitué de 5 aldéhydes volatils (acroléine, méthacroléine, 2-butyraldéhyde, 3-méthyl-butyraldéhyde, hexanal), 3 cétones (acétone, 3-buten-2-one, méthyle-isobutyle-cétone) et le benzène (Jonsson & Berg, 1983).

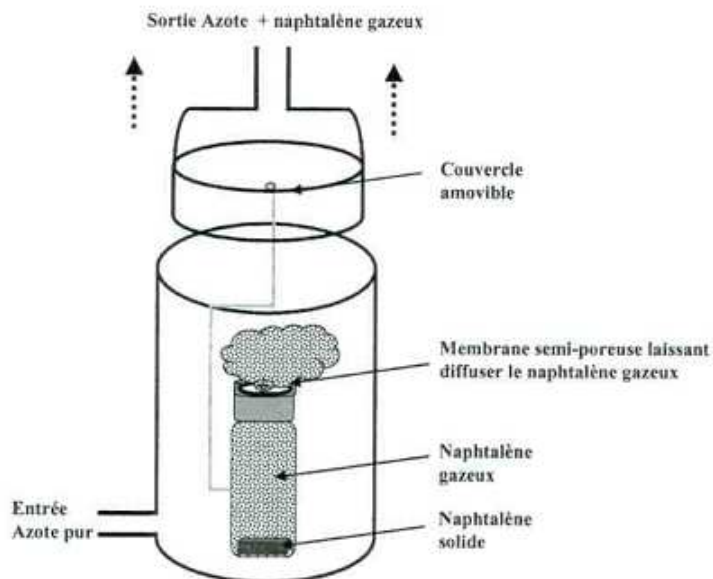


Figure III-1. Dispositif de génération d'un gaz étalon par perméation (d'après Temime, 2002)

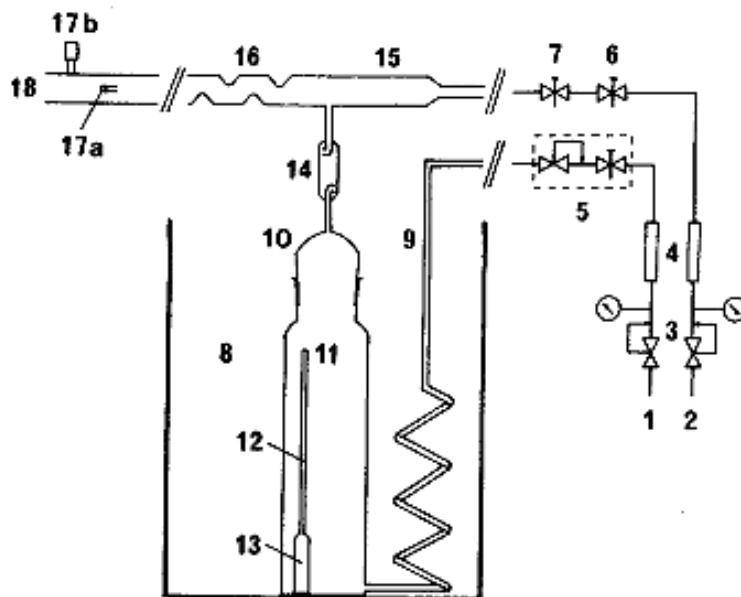


Figure III-2. Dispositif de génération d'un gaz étalon à l'aide d'un tube à diffusion (Jonsson & Berg, 1983) : 1= entrée d'azote ; 2= entrée d'air ; 3= réducteur de pression ; 4= cartouches ; 5= régulateurs de débit ; 6= vanne on/off ; 7= vanne pointeau ; 8= bain thermostaté ; 9= tubulure en verre ; 10= chambre de diffusion ; 11= tube de diffusion ; 12=capillaire ; 13= réservoir contenant le composé standard ; 14= chambre de mélange ; 15= tunnel de dilution ; 16= orifice ; 17a= sonde d'échantillonnage ; 17b=septum ; 18= poubelle

Pour ces deux méthodes (perméation et diffusion), l'ensemble des paramètres physiques (température, géométrie des tubes) ainsi que les débits du gaz mis en jeu doivent être maintenus rigoureusement constants dans le temps afin de générer des concentrations stables (Desauziers, 2004). Le flux d'émission des COV (q , en ng.min^{-1}) dans l'atmosphère générée est obtenu en mesurant la perte de poids de la cellule de perméation (ou du tube de diffusion) au cours du temps. Une mesure précise peut être réalisée à l'aide d'une balance de précision (Cofer & Edahl, 1986 ; MDHS 4, 1986 ; Temime, 2002 ; Desauziers, 2004) ou par thermogravimétrie (Maria *et al.*, 2002). La concentration générée (C , mg.m^{-3}) dans le flux gazeux de débit D_{gaz} (L.min^{-1}) est simplement calculée à partir de l'équation (III-1) suivante.

$$C = \frac{q \cdot 10^{-3}}{D_{\text{gaz}}} \quad (\text{III-1})$$

Ce type de dispositif de génération peut s'appliquer aux COV mais aussi aux composés organiques semi-volatils (COSV). Elle est la plus fréquemment utilisée car elle bénéficie d'une très bonne robustesse. Elle permet de générer des atmosphères étalon à des concentrations de l'ordre du ppmv (classiquement, $d_{\text{gaz}}=1\text{L.min}^{-1}$). De plus faibles concentrations peuvent être générées par dilution du flux gazeux initial (MDHS 4, 1986). Cependant, ce dispositif requiert un équipement lourd et un long temps de stabilisation de l'atmosphère étalon générée (de quelques heures à quelques jours suivant le composé étudié). Enfin, son coût en consommable est non négligeable puisque le flux de gaz neutre doit être maintenu jusqu'à arrêt total du dispositif de génération et puisqu'un tube à perméation est nécessaire pour chaque COV étudié (O'Hara, 1988).

I-1-2-2. Injection par pousse-seringue

La génération des standards gazeux à l'aide d'un pousse-seringue (figure III-3) a été développée dans les années 1950. Depuis, cette technique a été mise en oeuvre pour de nombreuses applications telles que les études sur les inhalations toxiques, la validation de certains dispositifs d'échantillonnage et la génération des standards appliqués aux études de la qualité de l'air (MDHS 3, 1990 ; Hallama *et al.*, 1998 ; Dettmer *et al.*, 2001 ; Desauziers *et al.*, 2004 ; Koziel *et al.*, 2004). Le ou les produits étudiés (liquide ou gaz) sont injectés à vitesse contrôlée à l'aide d'un pousse-seringue puis vaporisés (dans le cas d'un liquide) dans un flux

de gaz neutre connu et constant. Les débits du pousse-seringue et du flux de gaz peuvent être ajustés avec précision de façon à obtenir une large gamme de concentrations allant du ppmv au ppbv.

Pour les standards liquides et en raison de leur nécessaire volatilisation au fur et à mesure de leur injection par le pousse-seringue, cette méthode est réservée aux composés dont la pression de vapeur saturante (P_{vap}) est supérieure à 10mmHg. Le domaine d'application de cette technique peut être étendu par dilution du ou des composés standards purs dans un solvant organique (MDHS 3, 1990 ; Desauziers, 2004). Les auteurs préconisent alors l'utilisation d'un bloc chauffant pour faciliter l'évaporation du ou des produits standards. Le volume de la seringue (1 μ L - 500 μ L) ainsi que la nécessité de renouveler la seringue périodiquement font fluctuer la concentration du gaz étalon sur une échelle supérieure à 1 heure; à plus courte échelle (30min - 1heure), la stabilité du flux est observée si la poussée du pousse-seringue et le débit du flux gazeux sont maintenus constants.

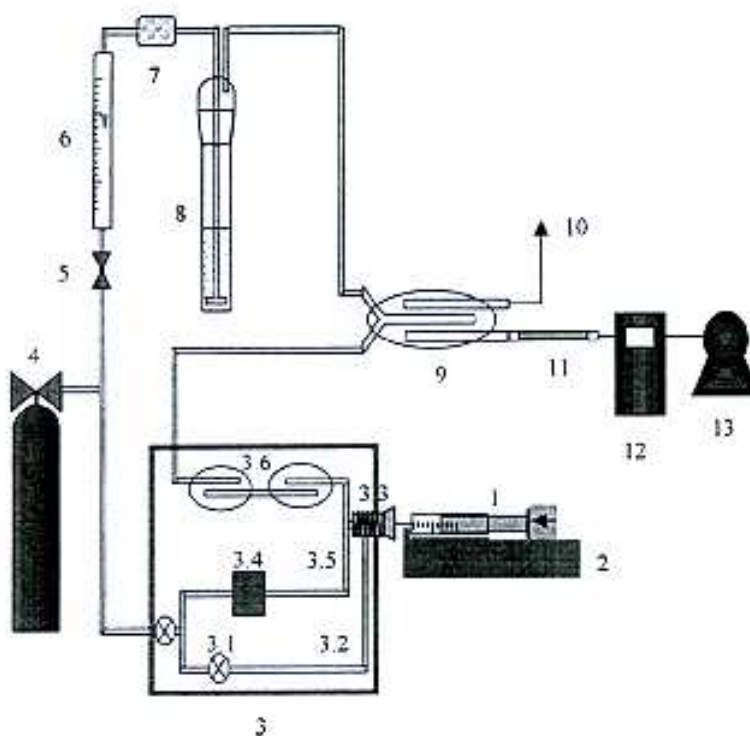


Figure III-3. Dispositif de génération d'un gaz étalon à l'aide d'une seringue (d'après Dettmer *et al.*, 2001) : 1, seringue ; 2, pompe de la seringue ; 3, système de calibration MK10 (MCZ Umwelttechnik, Großkorbetha, Allemagne) avec 3,1=manomètre ; 3,2=purge ; 3,3=injecteur ; 3,4=débitmètre à flux massique ; 3,5=gaz de dilution ; 3,6=chambre de mélange ; 4, azote N₂ ; 5, vanne pointeau ; 6, débitmètre ; 8, piège de charbon actif ; 9, barboteur rempli d'eau ; 10, échappement ; 11, adsorbant ; 12, débitmètre ; 13, pompe.

La concentration du flux de gaz étalon ainsi obtenu (d_{PS} , mL_{liq}.min⁻¹) peut être déterminée par trois approches différentes (Koziel *et al.*, 2004) : (1) la seringue est pesée avant et après l'injection de son contenu dans le flux gazeux, (2) le volume du liquide standard dans la seringue est noté avant et après l'injection de son contenu, (3) par pesée d'un réservoir dans lequel le liquide serait déversé grâce au pousse-seringue. Koziel *et al.* (2004) ont démontré que les différences induites par ces trois approches ne sont pas supérieures à 1% sur des périodes allant de 1 heure à 4 jours.

La concentration du gaz étalon (C , mol.mL⁻¹) générée à partir de l'injection d'une solution de concentration $[S]$ (mol.mL⁻¹) du composé cible dans un flux gazeux D_{gaz} (mL.min⁻¹) peut alors être calculée à partir de l'équation (III-2):

$$C = \frac{d_{PS}}{D_{gaz}} \cdot [S] \quad \text{(III-2)}$$

La technique du pousse-seringue est particulièrement recommandée pour la génération d'un mélange de composés gazeux. Par comparaison avec les bouteilles de gaz certifiées et les systèmes à perméation, il a l'avantage de faciliter les changements de composition du mélange aussi bien qualitativement que quantitativement.

Bilan : C'est cette dernière méthode qui a été retenue pour la génération des composés carbonylés en phase gazeuse dans le cadre de ce travail.

I-2. Dispositif de génération expérimental mis en place au laboratoire

I-2-1. Descriptif du dispositif expérimental

Les produits étudiés (formaldéhyde, acétaldéhyde, acétone, 2-butanone, méthyle-vinyle-cétone, valéraldéhyde, benzaldéhyde) sont initialement à l'état liquide seul ou en mélange. Un pousse-seringue modèle A-99 (Razel Scientific Instrument) et plusieurs micro-seringues (Hamilton, 10 à 50µL) ont été utilisés pour injecter les différentes solutions de standards. L'injection a été effectuée par insertion de la seringue au travers d'un septum Thermogreen

LB-2 (Supelco) placé sur un té en verre chauffé par un fil chauffant équipé d'un régulateur de température (Horst). La température d'injection a été fixée à +40°C. La solution se vaporise dans un flux d'hélium (He, qualité 4.5) de 200 mL.min⁻¹ contrôlé à l'aide d'un régulateur de débit massique ($D_{gaz}=D_A$, Brooks). Le débit de la phase liquide (d_{PS} , mL.min⁻¹) est déterminé expérimentalement par lecture des volumes occupés par le liquide dans le corps de la seringue avant et après un temps t de distribution. L'humidité relative du système est dépendante de la quantité d'eau présente dans la solution mélange de standards. La figure III-4 résume le dispositif de génération du gaz étalon mis en place au sein du laboratoire.

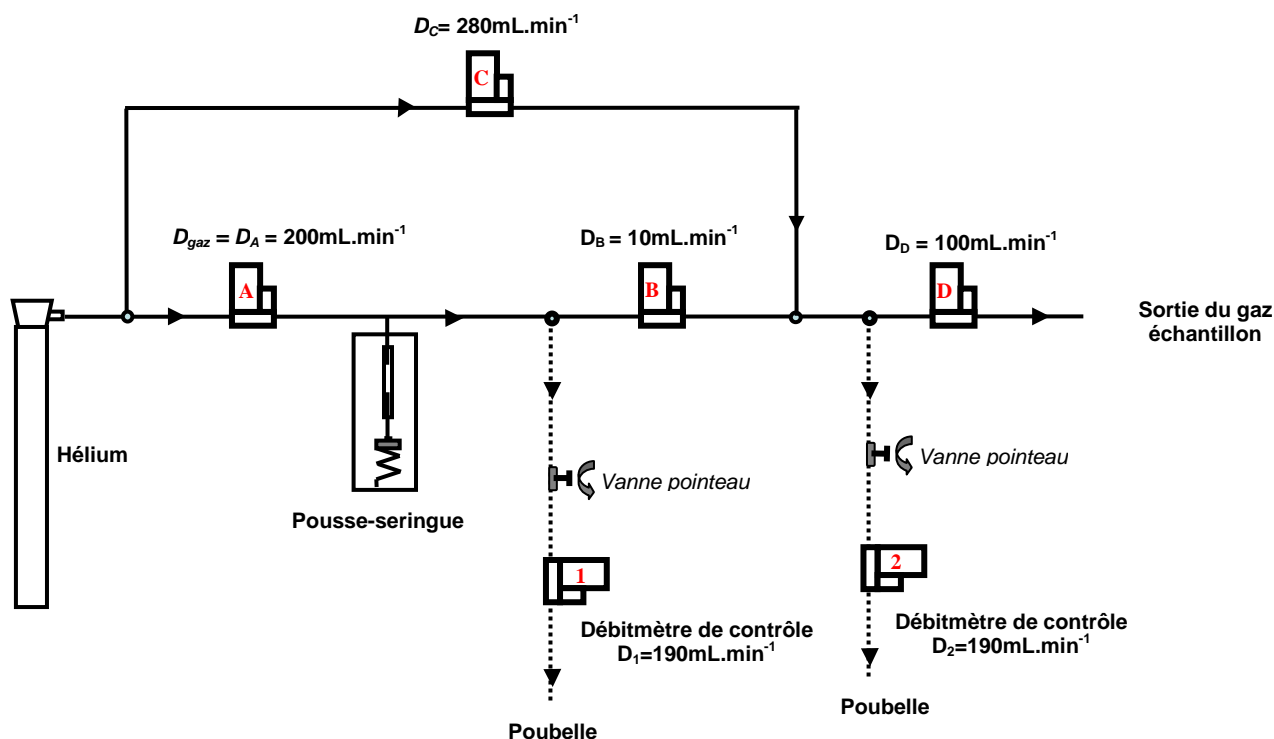


Figure III-4. Schéma détaillé du système de génération des composés carbonylés en phase gazeuse et du dispositif de dilution. (A, B, C et D = régulateurs de débit massique ; 1, 2 contrôleurs de débit)

En aval du pousse-seringue, un système de dilution a été mis en place afin de réduire les concentrations de composés carbonylés gazeux. Un unique étage de dilution permettant une dilution par un facteur 29 a été réalisé de manière à générer un gaz étalon de concentration inférieure à 10ppmv à un débit de 100 mL.min⁻¹. Ce dispositif a été utilisé pour l'ensemble des

études de rendement de piégeage des composés carbonylés par adsorption sur un support solide.

I-2-2. Estimation de la concentration générée

Connaissant les débits d'air et le débit du pousse-seringue, il est possible de calculer la concentration théorique dans le flux de gaz final. Cela suppose notamment la vaporisation complète du produit injecté et l'homogénéité du mélange en sortie¹³. Cela suppose également que le régime permanent soit atteint, c'est-à-dire que l'accumulation éventuelle de produits sur les parois internes du dispositif n'a plus aucune influence sur la concentration finale (Cozic, 2004). Les modifications de la concentration se font par modification du débit d'injection liquide, le débit du gaz étant constant. La concentration C (mol.mL^{-1}) en composés carbonylés contenus dans le flux gazeux initial s'exprime à partir de l'équation (III-2) précédemment décrite.

Lors de la génération d'un flux contenant une seule espèce, $[S]$, la concentration en composé carbonylé pur contenu dans la seringue ($\text{mol.mL}_{\text{liq}}^{-1}$) peut être déterminée à l'aide de l'équation (III-3),

$$[S] = \frac{x\% \cdot \rho}{M} \quad (\text{III-3})$$

Où $x\%$, ρ et M représentent respectivement le degré de pureté de la solution (% en masse), la masse volumique (g.mL^{-1}) du composé étudié et la masse molaire de ce même composé (g.mol^{-1}).

Après dilution du flux gazeux initial, la concentration du flux gazeux ($C_{\text{éch}}$, mol.mL^{-1}) est décrite par l'équation (III-4).

$$C_{\text{éch}} = [S] \cdot \frac{d_{\text{PS}} \cdot D_B}{D_A} \cdot \frac{1}{(D_B + D_C)} = C \cdot \frac{D_B}{(D_B + D_C)} \quad (\text{III-4})$$

¹³ Afin d'éviter toute polymérisation du formaldéhyde sous forme de solide blanc (= paraformaldéhyde), le té en verre peut être chauffé jusqu'à 60°C sans craindre une éventuelle détérioration des molécules en phase gazeuse.

La concentration *du* flux gazeux en ppmv ($C_{éch}(ppmv)$) est alors calculée à partir de :

$$C_{éch(ppmv)} = \frac{C_{éch} * N}{2,7 * 10^{13}} \quad (\text{III-5})$$

où D_B et D_C représentent respectivement la fraction du flux de gaz étalon à diluer (en mL.min⁻¹) et le débit d'hélium (en mL.min⁻¹) apporté dans le système pour la dilution.

Incertitude sur l'estimation des concentrations générées : La méthode la plus rigoureuse pour la détermination des incertitudes est toujours la méthode statistique, mais elle exige de répéter les mesures un grand nombre de fois (5 au minimum) et suppose que l'on dispose d'un analyseur étalonné pour la mesure du composé étudié. Pour contourner ces difficultés, l'incertitude globale peut être déterminée par combinaison des incertitudes de chacune des étapes du dispositif expérimental. L'incertitude de l'estimation de la concentration du gaz étalon généré est principalement due à la précision des instruments utilisés (chaque grandeurs étant indépendantes les unes des autres). A partir de la relation expérimentale décrite en (III-4), l'incertitude relative (%) est donc décrite par l'équation (III-6).

$$\frac{\Delta C_{éch}}{C_{éch}} = \sqrt{\left(\frac{\Delta[S]}{[S]}\right)^2 + \left(\frac{\Delta d_{PS}}{d_{PS}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta D_B}{D_B}\right)^2 + \left(\frac{\Delta D_A}{D_A}\right)^2 + \left(\left|\frac{D_B}{(D_B + D_C)}\right| \cdot \frac{\Delta D_B}{D_B}\right)^2 + \left(\left|\frac{D_C}{(D_B + D_C)}\right| \cdot \frac{\Delta D_C}{D_C}\right)^2} \quad (\text{III-6})$$

Avec,

$\Delta[S]/[S]$, la précision sur le degré de pureté de la solution liquide ($\pm 1\%$).

$\Delta d_{PS}/d_{PS}$, incluant la précision du pousse-seringue et la précision sur la double lecture du volume dans le corps de la seringue ($\pm 5\%$).

$\Delta D_A/D_A$, $\Delta D_B/D_B$, $\Delta D_C/D_C$, les précisions des débitmètres BROOKS ($\pm 0,7\%$)

La concentration des composés carbonylés dans le flux gazeux est alors déterminée avec une incertitude relative de 5% (avec $D_B=10\text{mL}_{\text{HE}}.\text{min}^{-1}$; $D_C=280\text{mL}_{\text{HE}}.\text{min}^{-1}$). Les tableaux III-2 et III-3 synthétisent les valeurs des concentrations générées pour chacun des composés carbonylés cibles injectés purs ou dilués.

Table III-3. Concentrations générées à partir des standards purs (avec $d_{PS}=1,33 \cdot 10^{-4} \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$; $D_A=200 \text{ mL}_{\text{HE}} \cdot \text{min}^{-1}$; $D_B=10 \text{ mL}_{\text{HE}} \cdot \text{min}^{-1}$; $D_C=280 \text{ mL}_{\text{HE}} \cdot \text{min}^{-1}$)

Composé	x%	$\rho^{(20^\circ\text{C})} (\text{g} \cdot \text{mL}^{-1})$	M ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)	Concentration de la solution liquide	Concentration gazeuse générée		Concentration gazeuse après dilution	
				$10^2 \cdot [\text{S}] (\text{mol} \cdot \text{mL}^{-1})$	$10^8 \cdot \text{C} (\text{mol} \cdot \text{mL}^{-1})$	C (ppmv)	$10^{10} \cdot \text{C}_{\text{éch}} (\text{mol} \cdot \text{mL}^{-1})$	$\text{C}_{\text{éch(ppmv)}} (\text{ppmv})$
Formaldéhyde	0,365	1,083	30,02	1,32	8,82	196,8 \pm 9,8	3,04	6,79 \pm 0,34
Acétaldéhyde	0,995	0,785	44,05	1,77	11,9	264,7 \pm 13,2	4,09	9,13 \pm 0,46
Valéraldéhyde	0,980	0,807	86,13	0,918	6,15	137,2 \pm 6,9	2,12	4,73 \pm 0,24
Benzaldéhyde	0,995	1,044	106,12	0,979	6,56	146,3 \pm 7,3	2,26	5,05 \pm 0,25
Acétone	0,995	0,790	58,08	1,35	9,07	222,0 \pm 11,1	3,13	7,66 \pm 0,38
2-Butanone	0,995	0,805	72,11	1,11	7,45	166,2 \pm 8,3	2,57	5,73 \pm 0,29
Méthyle-vinyle-cétone	0,990	0,864	70,09	1,22	8,18	182,4 \pm 9,1	2,82	6,29 \pm 0,31

Table III-4. Concentrations générées à partir de solutions diluées (avec $d_{PS}=1,33 \cdot 10^{-4} \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$; $D_A=200 \text{ mL}_{\text{HE}} \cdot \text{min}^{-1}$; $D_B=10 \text{ mL}_{\text{HE}} \cdot \text{min}^{-1}$; $D_C=280 \text{ mL}_{\text{HE}} \cdot \text{min}^{-1}$)

Solution	Composé	Concentration de la solution liquide	Concentration gazeuse générée		Concentration gazeuse après dilution	
		[S] ($\text{mol} \cdot \text{mL}^{-1}$)	C ($\text{mol} \cdot \text{mL}^{-1}$)	C (ppmv)	$\text{C}_{\text{éch}} (\text{mol} \cdot \text{mL}_{\text{HE}}^{-1})$	$\text{C}_{\text{éch(ppmv)}} (\text{ppmv})$
1	Formaldéhyde	$1,24 \cdot 10^{-2}$	$8,32 \cdot 10^{-8}$	185,7 \pm 9,3	$2,87 \cdot 10^{-10}$	6,40 \pm 0,32
	Acétaldéhyde	$3,55 \cdot 10^{-4}$	$2,38 \cdot 10^{-9}$	5,32 \pm 0,27	$8,22 \cdot 10^{-12}$	0,183 \pm 0,009
	Acétone	$2,72 \cdot 10^{-4}$	$1,82 \cdot 10^{-9}$	4,46 \pm 0,22	$6,29 \cdot 10^{-12}$	0,150 \pm 0,008
2	Formaldéhyde	$1,24 \cdot 10^{-2}$	$8,32 \cdot 10^{-8}$	185,7 \pm 9,3	$2,87 \cdot 10^{-10}$	6,40 \pm 0,32
	2-Butanone	$1,11 \cdot 10^{-4}$	$7,49 \cdot 10^{-10}$	1,67 \pm 0,08	$2,58 \cdot 10^{-12}$	0,058 \pm 0,003
	Méthyle-vinyle-cétone	$1,23 \cdot 10^{-4}$	$8,26 \cdot 10^{-10}$	1,84 \pm 0,09	$2,85 \cdot 10^{-12}$	0,063 \pm 0,003
3	Acétone	$9,63 \cdot 10^{-3}$	$6,07 \cdot 10^{-8}$	148,7 \pm 7,4	$2,09 \cdot 10^{-10}$	5,13 \pm 0,26
	Valéraldéhyde	$2,05 \cdot 10^{-4}$	$1,37 \cdot 10^{-9}$	3,06 \pm 0,15	$4,74 \cdot 10^{-12}$	0,105 \pm 0,005
	Benzaldéhyde	$3,50 \cdot 10^{-5}$	$2,34 \cdot 10^{-10}$	0,52 \pm 0,03	$8,08 \cdot 10^{-13}$	0,018 \pm 0,001

La concentration du gaz étalon généré est comprise entre 1300 et 2650 ppmv avant dilution (concentration C), et entre 4 et 10 ppmv après dilution (concentration C_{ech}) pour l'injection d'une solution mère pure. La dissolution de cette solution mère dans un solvant permet de réduire les concentrations à des niveaux de l'ordre de la centaine à la dizaine de ppbv (concentration minimale générée = 18ppbv). On note que ces concentrations sont supérieures à celles généralement rencontrées dans l'atmosphère (de l'ordre du ppbv).

Cependant, dans cette étude particulière, on ne recherche pas les limites de détection de la méthode d'analyse mais on se propose d'analyser un gaz étalon avec et sans système de préconcentration (adsorbant solide) afin d'en déterminer le rendement de piégeage.

II. Le PTR-MS

II-1. Principe de fonctionnement du PTR-MS

Lindinger *et al.* (1998) de l'Université d'Innsbruck (Autriche) ont été les premiers à décrire et appliquer le Spectromètre de Masse à ionisation chimique par Réaction de Transfert de Protons (PTR-MS) pour mesurer les concentrations des COV impliqués dans les mécanismes de formation de l'ozone et des aérosols dans la troposphère. Le PTR-MS met en jeu une ionisation chimique douce basée sur le transfert d'un proton de l'ion H_3O^+ vers le COV à analyser. Les ions ainsi produits sont détectés par un spectromètre de masse de type quadripolaire (Cf. figure III-5).

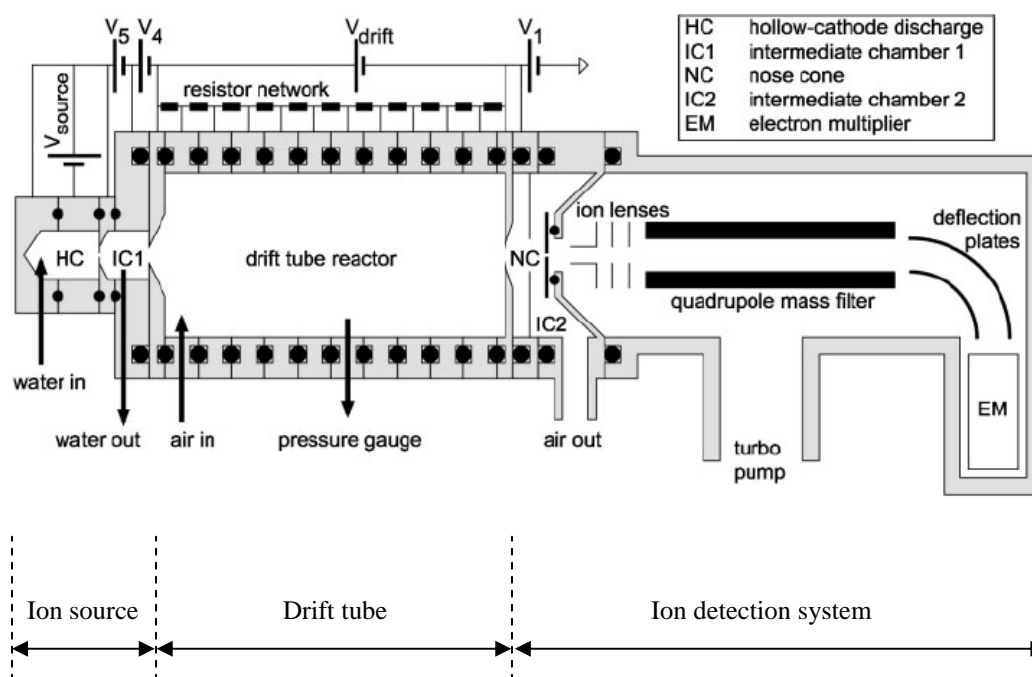


Figure III-5. Schéma de principe du PTR-MS (d'après De Gouw & Warneke, 2007)

Le PTR-MS est constitué (1) d'une source d'ions qui produit des ions H_3O^+ , (2) d'une chambre de réaction (drift-tube) où la réaction de transfert de proton s'effectue, et (3) d'un

quadripôle pour la mesure des ions (RH^+). Les ions H_3O^+ sont produits par injection d'eau pure dans une cathode creuse à décharges. L'apport du flux de vapeur d'eau est maintenu constant à des valeurs comprises entre 4 et 8 $\text{cm}^3.\text{min}^{-1}$ dans les conditions standard, $T = 273,15 \text{ K}$ et $P = 1 \text{ atm}$). 5% de ce flux atteint la chambre de réaction, ce qui augmente légèrement l'humidité relative de l'air échantillonné (De Gouw, 2003).

Les constituants majoritaires de l'atmosphère tels que N_2 , O_2 , Ar, CO_2 possèdent une affinité protonique (respectivement 493,8 kJ.mol.L^{-1} , 421,0 kJ.mol.L^{-1} , 369,2 kJ.mol.L^{-1} et 540,5 kJ.mol.L^{-1}) inférieure à celle de l'eau (691,0 kJ.mol.L^{-1}), ce qui interdit tout transfert de proton vers ces molécules. Ces espèces n'interfèrent donc pas lors de la mesure. De plus, la douceur de la technique d'ionisation évite de fragmenter les molécules cibles. Les spectres de masse obtenus sont alors simples (un ion par composé) ce qui autorise l'analyse de mélange complexe à condition que les composés présents dans le mélange ne soient pas de même masse moléculaire. Les espèces analysées sont alors identifiées et quantifiées à partir de leur ion pseudo-moléculaire $[\text{M}+1]$. Les spécifications du PTR-MS présent au laboratoire se trouvent en tableau III-5.

Tableau III-5. Spécifications du PTR-MS fournies par Ionicon Analytik

Intervalle des masses	1-1024 uma
Résolution	< 1 uma
Temps de réponse	100 ms
Temps de mesure	2 ms/uma à 60 s/uma
Limite de détection	5 pptv
Intervalle de linéarité	5 pptv à 10 ppmv
Flux gazeux ajustable	50 à 500 sccm
Intervalle de température de l'inlet	jusqu'à 150°C
Intervalle de température de la chambre de réaction	40 à 120°C
Besoin en énergie	max 750W
Dimensions	78 x 86 x 55 (LxHxP)
Poids	135 Kg
Interface	Ethernet 10/100Mbit RJ45

II-2. Chimie dans la chambre de réaction (drift-tube)

La réaction de transfert de protons qui s'effectue dans la chambre de réaction est la suivante :



Cette réaction est exothermique et à haut rendement si l'affinité protonique (AP_R) du composé R est supérieure à celle de l'eau ($AP_{eau}=691,0 \text{ kJ.mol.L}^{-1}$). Le tableau III-6 présente la valeur d'affinité protonique rapportée par Hunter & Lias (1998) pour quelques composés carbonylés.

Tableau III-6. Affinités Protoniques (kJ.mol.L^{-1}) des composés carbonylés (d'après Hunter & Lias, 1998)

Nom du composé	$[M+1]^+$	Affinité Protonique en kJ.mol.L^{-1}
Composés Carbonylés		
Formaldéhyde	31	712,9
Acétaldéhyde	45	768,5
Propionaldéhyde	59	786,0
Butyraldéhyde	73	792,7
Valéraldéhyde	87	796,6
Acroléine	57	797,0
Méthacroléine	71	808,7
Acétone	59	812,0
Butanone	73	827,3
2-Pentanone	87	832,7
Benzaldéhyde	107	834,0
MéthylVinylCétone	71	834,7
3-Pentanone	87	836,8
Solvant		
H_2O	-	691,0
Méthanol	33	754,3
Acétonitrile	42	779,2

On note que l'ensemble des composés carbonylés étudiés a une affinité protonique supérieure à celle de l'eau. Le formaldéhyde est celui dont l'affinité protonique est la plus faible, elle est peu supérieure à celle de l'eau, ce qui signifie que la réaction (III-7) ne sera pas totale et sera soumise aux conditions d'humidité dans la chambre de réaction (De Gouw & Warneke, 2007). L'eau est en effet présente comme produit de la réaction de protonation, et une humidité relative élevée défavorise la réaction de protonation. Dans l'ensemble des expérimentations réalisées au laboratoire, l'humidité relative était faible en raison de l'utilisation d'un gaz sec (hélium, qualité 4.5). La seule eau présente était issue des solutions

standard des composés carbonylés injectées via le pousse-seringue lorsque l'eau était utilisée comme solvant. Dans ce cas de figure, 10 μL d'eau étaient injectés dans 6 L d'air ce qui est une source d'humidité relative négligeable ($\sim 3\%$ d'humidité relative à $T_{\text{génération}}=40^\circ\text{C}$, et $p=101325\text{Pa}$).

D'autre part, De Gouw et Warneke (2000) ont montré que dans certaines conditions de voltage dans la chambre de réaction, des clusters $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ peuvent se former à partir des molécules d'eau présentes dans la chambre de réaction. Ces clusters perturbent alors l'interprétation des spectres de masses obtenus. La figure III-6 présente l'influence du voltage dans la chambre de réaction sur la formation des clusters.

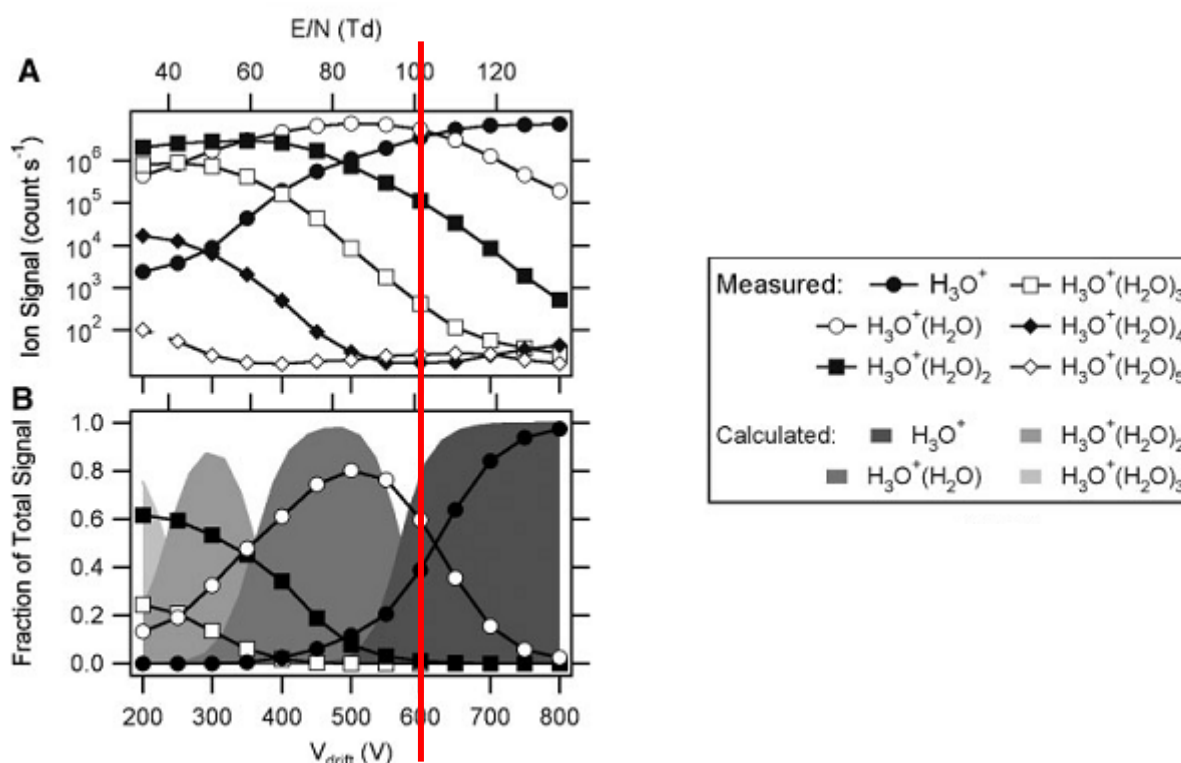


Figure III-6. Signal et distribution des clusters $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ dans le drift tube en fonction de la tension (U_{drift} , axe des abscisses en bas), et en fonction du paramètre E/N (calculé avec U_{drift} , $p=2,4\text{mbar}$ et $T=298\text{K}$, axe des abscisses en haut) / Le graphique A présente le signal avec une échelle logarithmique et le graphique B présente une comparaison avec le modèle calculé (d'après De Gouw et Warneke, 2000)

Dans le cas présent, les expériences ont été réalisées à une tension U_{drift} de 600V, domaine d'existence exclusif de l'ion $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ (conditions standard d'utilisation du PTR-MS).

Les conditions expérimentales sont remplies pour que l'ensemble des composés carbonylés soit efficacement protoné sous forme $[M+1]$ et que leur analyse en PTR-MS s'opère dans de bonnes conditions. Toutefois, même dans ces conditions optimales d'utilisation, le PTR-MS ne permet pas de différencier les espèces de même masse moléculaire (par exemple le trio acétone-propionaldéhyde-glyoxal de masse moléculaire $M=58\text{g.mol}^{-1}$ reste indissocié). Les études devront donc être conduites indépendamment sur ces trois molécules.

Ne pouvant pas déterminer les rendements de piégeage et de thermodésorption pour la totalité des composés carbonylés présents dans l'atmosphère, le travail s'est focalisé sur quelques composés carbonylés choisis en raison de leur représentativité de la complexité atmosphérique : le formaldéhyde ($[M+1] = 31$), l'acétaldéhyde ($[M+1] = 45$), l'acétone ($[M+1] = 59$), la 2-butanone ($[M+1] = 73$), la méthyle-vinyle-cétone ($[M+1] = 71$), le valéraldéhyde ($[M+1] = 87$) et le benzaldéhyde ($[M+1] = 107$). Le tableau III-7 présente leurs caractéristiques :

Tableau III-7. Choix des composés testés

Nom du composé	Nature	Nombre de carbones	$[M+1]^+$	$P_{\text{vap}} (-30^\circ\text{C})$
Formaldéhyde	aldéhyde	C1	31	34400 Pa
Acétaldéhyde	aldéhyde	C2	45	1870 Pa
Valéraldéhyde	aldéhyde	C5	87 (69)	632,5 PA
Acétone	cétone	C2	59	318,8 Pa
2-Butanone	cétone	C4	73	139 Pa
Benzaldéhyde	aldéhyde	C7	107	0,75 Pa
Méthyle-vinyle-cétone	cétone	C4	71	-

Les 7 composés retenus font parties des composés carbonylés majoritairement rencontrés dans les différentes atmosphères échantillonnées. Ils ont à la fois des aldéhydes et cétones, dont le nombre de carbone est compris entre 1 et 7, de masse moléculaire différente (i.e. qu'ils possèdent des masse $[M+1]^+$ différentes afin de pouvoir totalement les isoler et les identifier individuellement avec le PTR-MS) et de pression de vapeur saturante différente ($0,75\text{ Pa} < P_{\text{vap}} < 34400\text{ Pa}$).

La méthode de mesure par PTR-MS est récente et est encore en cours d'évolution. D'autres modes d'ionisation sont actuellement à l'étude afin de permettre l'analyse des isomères. A titre d'exemple, Guimbaud *et al.* (2007) ont étudié les possibilités d'analyse de l'acétone et du

glyoxal de $[M+1] = 59$ à l'aide d'une ionisation par O_2^+ et NO^+ . Les cinétiques de réactions qui ont été observées sont du même ordre de grandeur que celle avec H_3O^+ : $k_{acétone} = 3,1 (\pm 0,7) \cdot 10^{-9} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécules}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ et $k_{glyoxal} = 1,8 (\pm 0,4) \cdot 10^{-9} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécules}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ pour O_2^+ . Ces techniques semblent être une bonne alternative mais ne sont qu'expérimentales à l'heure actuelle.

II-3. Restitution du signal mesuré

Le signal enregistré par le PTR-MS correspond à la densité d'ions reçus par le détecteur par unité de temps. Toutefois, le programme de contrôle du PTR-MS intègre des algorithmes mathématiques qui décrivent la chimie réactionnelle à l'intérieur de l'instrument. Cet algorithme simple, brièvement décrit ci-dessous, permet de suivre en continu non pas un « signal brut » mais directement une concentration de COV.

A partir de l'équation (III-8) présentée ci-dessous, les lois de la cinétique chimique permettent de calculer la concentration en composé organique R que l'on cherche à analyser, telle que :

$$[RH^+] = [H_3O^+] \left(1 - e^{-k_i [R] t_R} \right) \approx [H_3O^+]_0 \cdot [R] k_i t_R \quad (\text{III-8})$$

D'où on peut tirer la concentration en composé gazeux présent dans l'atmosphère échantillonnée, $[R]$:

$$[R] = \frac{1}{k_i t_R} \cdot \frac{[RH^+]}{[H_3O^+]} \quad (\text{III-9})$$

où,

$[H_3O^+]$ est la concentration d'ions H_3O^+ mesurée en l'absence de composé neutre R (coups.s⁻¹).

$[RH^+]$ est la concentration d'ions RH^+ mesurée par le PTR-MS (coups.s⁻¹).

k_i est la constante de la réaction de protonation (cm³.s⁻¹). Pour une large majorité des molécules, les valeurs de k_i sont proches de $2,00 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$. Par défaut, c'est donc cette

valeur de constante de réaction qui est utilisée par l'instrument pour le calcul des concentrations.

t_R est le temps de réaction (seconde) défini comme le rapport de la longueur de la chambre de réaction L_{drift} (9,2 cm) par la vitesse des ions traversant cette chambre (v_d , cm.s⁻¹). Les ions circulent, en effet, dans la chambre de réaction à vitesse constante v_d . Cette vitesse (ou vélocité) s'exprime en fonction de la mobilité des ions, et du champ électrique appliqué dans la chambre de réaction, telle que :

$$v_d = \mu \cdot E \quad (\text{III-10})$$

où μ représente la mobilité des ions (cm².V⁻¹.s⁻¹), et E la valeur du champ électrique appliqué (V.cm⁻¹). E est défini comme le rapport de la tension appliquée à la chambre de réaction, U (V) sur la longueur de la chambre, L_{drift} (cm).

La mobilité des ions, μ (cm².V⁻¹.s⁻¹), se calcule à partir de la mobilité réduite, μ_0 , de la manière suivante :

$$\mu = \mu_0 \cdot \frac{p_0}{p} \cdot \frac{T}{T_0} = \mu_0 \cdot \frac{N_0}{N} \quad (\text{III-11})$$

où p est la pression ($p=2,2\text{mbar}$), T la température ($T=60^\circ\text{C}=333,15\text{K}$), et N , la densité de particules de gaz neutre R dans la chambre de réaction. Le terme N_0 est la densité de particules à la pression standard, p_0 (1atm=1013mbar) et à la température T_0 (273,15K) :

Ainsi, t_R s'exprime par l'équation (III-12) suivante :

$$t_R = \frac{L_{drift}}{v_d} = \frac{L_{drift}}{\mu \cdot E} = \frac{L_{drift}^2}{\mu_0 \cdot \frac{p_0}{p} \cdot \frac{T}{T_0} \cdot U} = \frac{L_{drift}^2}{\mu_0 \cdot \frac{1013\text{mbar}}{p(\text{mbar})} \cdot \frac{T(\text{K})}{273,15\text{K}} \cdot U} \quad (\text{III-12})$$

La concentration de gaz neutre $[R]_{ppbv}$ exprimée en ppbv est alors calculée à partir de l'équation (III-13) :

$$[R]_{ppbv} = \frac{[R]}{X} \times 10^9 \quad (\text{III-13})$$

où X s'exprime selon l'équation (III-14) :

$$X = \frac{T_0}{T} \cdot \frac{N}{V_{mol}} \cdot \frac{p}{p_0} = \frac{273,15K}{T(K)} \cdot \frac{6,023 \times 10^{23}}{22400cm^3} \cdot \frac{p(mbar)}{1013mbar} \quad (\text{III-14})$$

Les valeurs $[RH^+]$, $[R]$ et $[R]_{ppbv}$ sont directement données par l'instrument de mesure (PTR-MS). Pour des raisons pratiques, seules les valeurs de $[R]_{ppbv}$ seront renseignées dans la suite de ce manuscrit.

III. Principe de fonctionnement du dispositif instrumental développé

Le montage développé au laboratoire est présenté en figure III-7 ci dessous. Il met en jeu la source du gaz étalon décrite dans le paragraphe I de ce même chapitre, un « piège » constitué d'un tube inox (\varnothing ext. 6,4 mm ; \varnothing int. 4,65 mm ; longueur 10 cm) contenant un adsorbant solide (200mg de Carbosieve SIII, 80mg de Carbopack B ou 80mg de Carbotrap C) et un dispositif d'analyse en ligne (un spectromètre de masse à ionisation par transfert de protons, PTR-MS décrit dans le paragraphe II de ce même chapitre).

L'ensemble des débits de gaz est assuré par des débitmètres massiques (BROOKS) et des débitmètres à bille (F et G, BROOKS). Pour éviter toute perte éventuelle des composés sur les parois, des tubulures inertes en Téflon® PFA et en inox ont été utilisées pour le montage expérimental. En amont de toute nouvelle expérience d'adsorption/thermodesorption, le flux de gaz étalon est connecté directement à l'entrée du PTR-MS (= analyseur) de sorte que l'instrument mesure la concentration en composés carbonylés contenu dans le gaz étalon (figure III-7). Afin de réaliser une expérience d'adsorption, le flux gazeux de composés carbonylés ($d_{ech}=100 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$) est dirigé vers le piège maintenu au froid par immersion de ce dernier dans un bain thermostaté (cryostat LAUDA) rempli d'éthanol ($T_{fusion}= -114^{\circ}\text{C}$). La sortie du piège étant reliée à l'entrée de l'analyseur. Le PTR-MS mesure alors la concentration en composés carbonylés gazeux éventuellement présent en aval du piège. La température du piège est contrôlée à l'aide d'une sonde de température (thermocouple K inox souple) fixée sur la paroi externe du tube. Ce dispositif a permis d'étudier l'adsorption des composés carbonylés à des températures comprises entre $+36^{\circ}\text{C}$ et -30°C .

La figure III-8 détaille les débits et mouvements du flux gazeux rencontrés au niveau du piège au cours d'une expérience d'adsorption/thermodesorption. Un flux continu gazeux de composés carbonylés traverse le piège maintenant à froid où ils sont adsorbés pendant un temps $t_{gaz\ étalon}$ compris entre 2 et 5 minutes ($d_{ads}=100\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$).

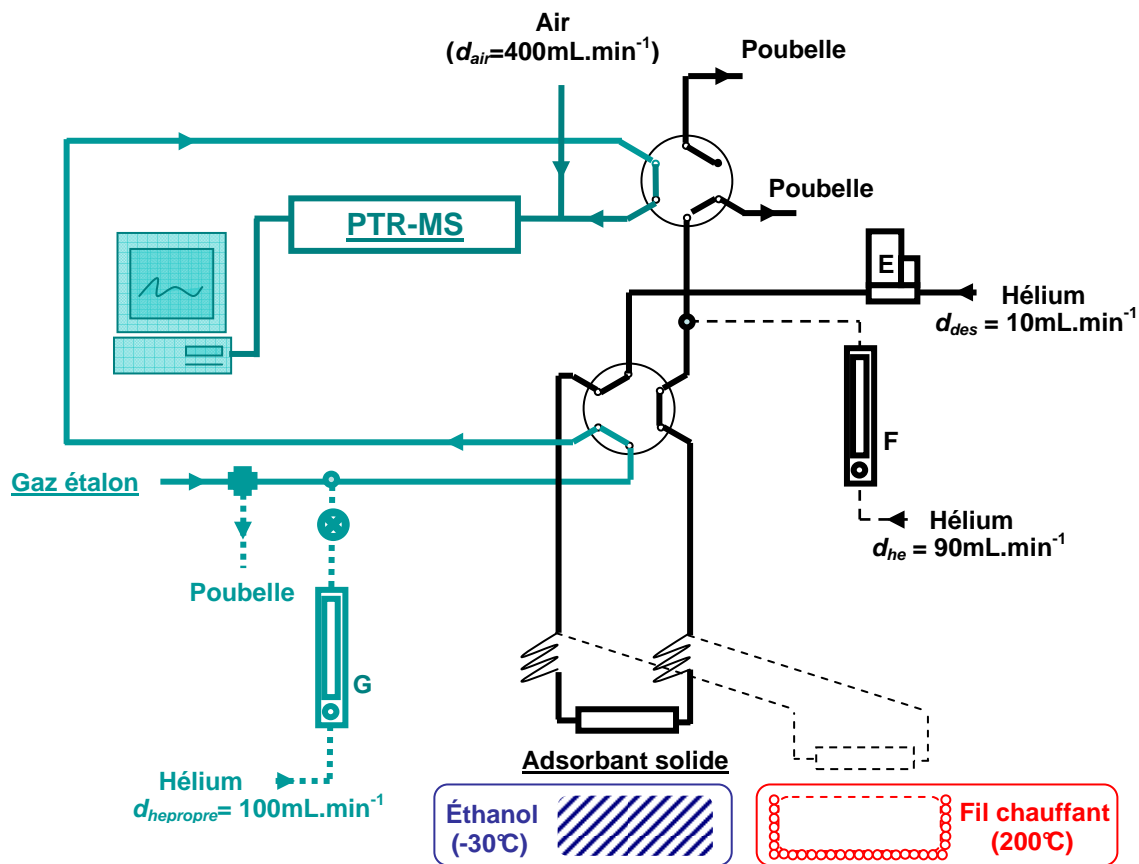


Figure III-7. Schéma détaillé du montage expérimental développé au laboratoire

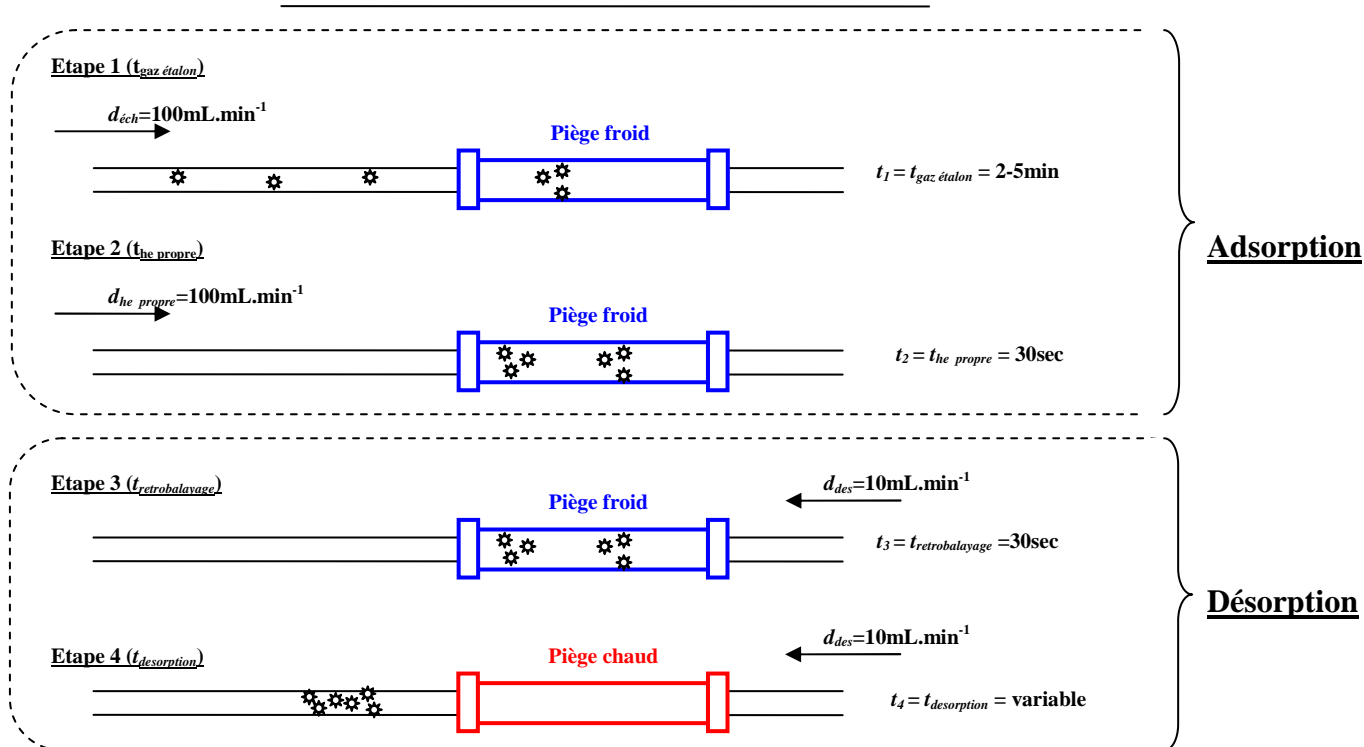


Figure III-8. Détail des étapes d'adsorption et de thermodésorption (t_{ads} étant défini comme étant égal à $t_{\text{gaz étalon}} + t_{\text{he propre}}$)

A l'arrêt du dispositif de génération, une fraction des composés carbonylés générés reste continuellement présente dans la tubulure en amont du piège. Afin de simuler l'échantillonnage d'une quantité connue de composés carbonylés sur le piège (correspondant à la quantité de composés carbonylés générés pendant $t_{\text{gaz étalon}}$), un flux d'hélium propre ($d_{\text{he propre}}=100\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$) balaye la tubulure et entraîne les molécules contenues dans cette dernière vers le piège pendant $t_{\text{he propre}} = 30$ secondes (figure III-8-étape 2) après l'interruption du dispositif de génération (le piège reste immergé dans le bain froid). La quantité initiale de composés carbonylés apportée sur le piège est donc ainsi parfaitement connue. On définit alors l'étape d'adsorption proprement dite comme la somme de ces deux étapes ($t_{\text{ads}} = t_{\text{gaz étalon}} + t_{\text{he propre}}$), ce qui correspond au temps pendant lequel le piège reste au froid (-30°C). Le volume total d'air qui a traversé le piège est alors compris entre 250 et 550 mL pour chacune des expériences.

Avant l'étape de thermodésorption, pour des raisons pratiques, un rétro-balayage du piège est réalisé à froid à l'aide d'hélium propre ($d_{\text{he}} = 10 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$) pendant $t_{\text{retrobalayage}} = 30$ secondes (figure III-8-étape 3). Le piège est ensuite installé dans une enceinte thermostatée maintenue à des températures comprises entre $+50^{\circ}\text{C}$ et $+200^{\circ}\text{C}$ grâce à un fil chauffant (fil chauffant et thermocouple K en inox, Bioblock). L'application d'une hausse brutale de la température du piège permet aux composés piégés de se désorber du support solide et d'être envoyés vers le PTR-MS où ils seront analysés (figure III-8-étape 4). Le débit de thermodésorption est fixé à $10\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$. La quantité de matière ainsi restituée sera directement comparée à la quantité de matière qui a été piégée pendant l'étape d'adsorption et permettra de calculer le rendement de thermodésorption aux différentes températures de travail.

Le montage expérimental permet donc de mesurer successivement :

- (1) les concentrations de composés carbonylés en amont et en aval du dispositif de piégeage (aboutissant à la détermination du rendement d'adsorption),
- (2) le volume de perçage¹⁴ de chacun des composés carbonylés sur l'adsorbant sélectionné,
- (3) la quantité de composés carbonylés restituée par thermodésorption du piège (induisant la détermination du rendement de thermodésorption).

¹⁴ le volume de perçage se définit comme le volume maximal de gaz que l'on peut faire passer au travers du piège avant que les premières molécules de composés étudiés ne soient observées en aval du piège. Voir Chapitre IV.

Chapitre IV

Evaluation des performances du prélèvement des composés carbonylés atmosphériques par adsorption sur un support solide : Résultats

I. La mesure en continu du PTR-MS : une mine d'informations

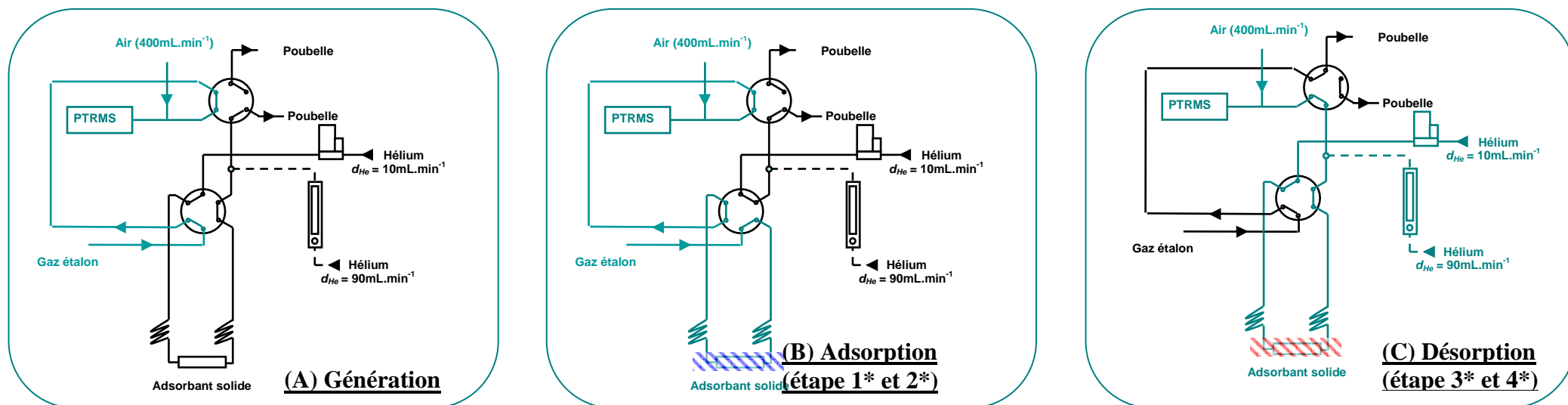
Une des caractéristiques majeure du dispositif expérimental développé au laboratoire est la suivante : le couplage du dispositif de piégeage au PTR-MS permet de suivre en continu les phénomènes d'adsorption et de thermodésorption des composés carbonylés sur les trois adsorbants sélectionnés (Carbotrap C, Carbopack B, et Carbosieve SIII) et de calculer leurs rendements respectifs. La figure IV-2 présente à titre d'exemple, le signal observé pour le formaldéhyde, lors d'une adsorption à -30°C et d'une thermodésorption à 200°C sur le Carbosieve SIII. Le signal observé se décompose en trois séquences. Il représente successivement en (1) la quantité de composés carbonylés présente dans le flux gazeux en amont du piège (étape de la génération), en (2) la quantité de composés carbonylés présente en sortie du piège pendant l'étape de piégeage, et en (3) la quantité de composés carbonylés restituée pendant la phase de thermodésorption. Chacune de ces différentes étapes permet d'avoir directement accès à un certain nombre d'informations qui sont détaillées dans la suite de cette section :

- (1) la stabilité, la répétabilité ainsi que la reproductibilité du flux gazeux généré,
- (2) le calcul du rendement d'adsorption et,
- (3) le calcul du rendement de thermodésorption.

I-1. Propriétés du flux gazeux généré

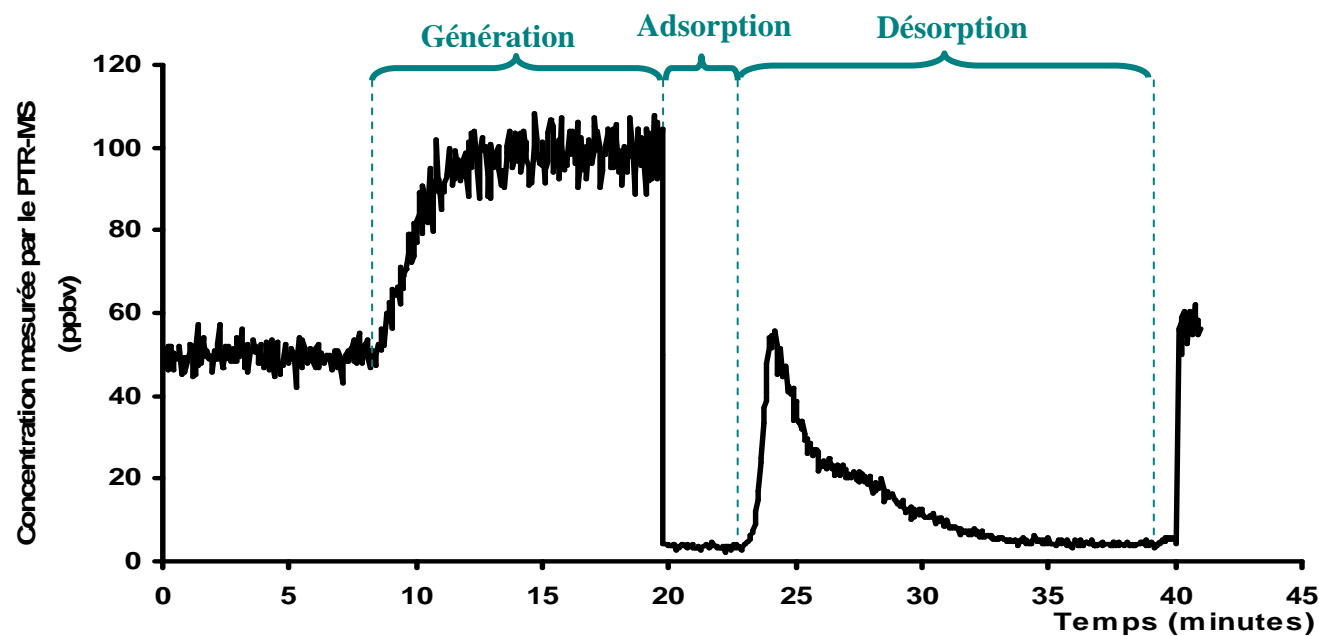
La première qualité de ce dispositif expérimental est de permettre un accès direct à la concentration en composés carbonylés lors des expériences grâce à l'emploi du PTR-MS comme outil d'analyse (Cf. équation III-9¹⁵).

¹⁵ Rappel : équation (III-9) : $[R] = \frac{1}{k_i \cdot t_R} \cdot \frac{[RH^+]}{[H_3O^+]}$



(*) Cf section III. Principe de fonctionnement du dispositif instrumental développé, chapitre précédent)

Figure IV-1. Détail du signal enregistré par le PTR-MS au cours d'une expérience d'adsorption/thermodésorption



L'intégration des concentrations mesurées au cours du temps permet d'estimer la masse, m_{ads} , piégée sur l'adsorbant pendant l'étape d'enrichissement (ou adsorption) et la masse m_{des} restituée par thermodésorption du piège, telles que :

$$m = \int_0^t conc(t).dt \quad (IV-1)$$

Le rapport $\frac{m_{des}}{m_{ads}}$ permettra le calcul du rendement de piégeage (Cf. paragraphe II.

Détermination des rendements de piégeage). Il convient alors de caractériser le flux généré et de s'assurer qu'il permet une estimation fiable de ces grandeurs.

I-1-1. Mesure de la concentration générée

Le flux généré ($D_{ech} = 100 \text{ mL.min}^{-1}$) est dilué en entrée du PTR-MS afin que la quantité d'hélium entrant dans l'analyseur ne perturbe pas la réaction de transfert de protons entre l'ion H_3O^+ et les composés carbonylés. Ce débit d'air (D_{air}) a varié au cours du temps entre 300 et 500 mL.min^{-1} en fonction des paramètres de réglage du PTR-MS. Ces variations de débits peuvent induire des modifications du signal émis par le PTR-MS. Toutefois, les modes de calcul des rendements de piégeage et de désorption utilisent uniquement des rapports de concentration. Aussi, les modifications de la sensibilité du PTR-MS n'ont pas d'impact sur les rendements calculés à condition que les modifications des réglages du PTR-MS ne soient pas réalisées au cours d'une expérience d'adsorption/thermodesorption (Cf. I.2 et I.3). Le tableau suivant présente l'écart observé entre les concentrations générées par le dispositif expérimental et les concentrations mesurées par le PTR-MS.

Tableau IV-1. Ecart entre les concentrations générées (issu de l'équation III-5, chapitre « génération du flux gazeux étalon ») et concentrations mesurées par le PTR-MS ($D_{ech}=100\text{mL.min}^{-1}$, $D_{air}=400\text{mL.min}^{-1}$)

Solution	Composés	Concentration générée par le système de génération de gaz étalon	Concentration du flux gazeux après dilution à l'entrée du PTR-MS	Concentration mesurée par le PTR-MS
		C_{ech} (ppbv) ^a	C_{ech} (ppbv) ^a	$[R]_{mesurée}$ (ppbv) ^b
1	Formaldéhyde	6400 ±320	1281 ±64	36 ±9
	Acétaldéhyde	183 ±9	37 ±2	31 ±1
	Acétone	150 ±7	31 ±2	22 ±2
2	Formaldéhyde	6400 ±320	1281 ±64	36 ±9
	2-Butanone	58 ±3	11 ±1	9 ±0,5
	Méthyle-vinyle-cétone	63 ±3	13 ±1	6 ±0,3
3	Acétone	5130 ±256	1025 ±51	
	Valéraldéhyde	105 ±5	21 ±1	1 ±0,2
	Benzaldéhyde	18 ±1	4 ±0,2	5 ±0,5

^a Incertitude relative expérimentale de 5 %, voir chapitre génération gaz étalon / Cette incertitude a été calculée à partir de l'incertitude des débitmètres utilisés.

^b Concentration moyenne sur n=30 points consécutifs (n=50 pour le formaldéhyde), coefficient de variation expérimental calculé à partir de l'équation suivante : $C.V. = 100 * \frac{s}{\bar{x}}$ avec s, l'écart-type mesuré pour les n mesures et \bar{x} , la moyenne des n mesures ($C.V._{PTR-MS} = 5\%$).

On observe une assez bonne corrélation entre les concentrations du flux gazeux étalon dilué (à l'entrée du PTR-MS) et les concentrations mesurées par le PTR-MS pour l'acétaldéhyde, l'acétone, la 2-butanone, la méthyle-vinyle-cétone et le benzaldéhyde. Pour les autres composés, un décalage important apparaît entre les valeurs générées et les concentrations mesurées par le PTR-MS.

Il apparaît que le biais observé peut être décomposé en plusieurs sources d'incertitudes :

- incertitude due aux interférences : polymérisation du formaldéhyde sous forme de paraformaldéhyde (= trimère) au niveau de l'injecteur, adsorption de certains composés carbonylés sur les parois de la tubulure en Téflon®.
- incertitude liée au réglage de l'appareil de mesure : l'ion $[M+1]$ n'est pas forcément l'ion majoritaire lors de la réaction de transfert de protons (cas du valéraldéhyde, pour

qui Buhr *et al.* (2002) rapportent que l'ion $m/z=87$ correspondant à l'élément $[M+1]$ présente une abondance relative de seulement 7% contre 100% pour l'ion $m/z=69$.

- incertitude liée à l'efficacité d'ionisation des composés carbonyles dans le "drift tube" du PTR-MS en raison d'une surestimation ou d'une sous-estimation des énergies de protonation des molécules étudiées (cas rapporté pour le formaldéhyde).

Compte tenu de l'importance des écarts entre les valeurs calculées et les valeurs mesurées, la première source d'erreurs peut être écartée car elle ne peut pas expliquer des écarts supérieurs à quelques pourcents (ces artefacts présentent cependant une gêne quant à l'établissement du régime stationnaire, *voir plus loin*). Les erreurs sont donc à chercher parmi les deux dernières sources d'erreurs et relèvent donc d'un problème d'étalonnage de l'analyseur. Toutefois, pour notre étude, l'objectif n'était pas d'avoir accès à la valeur « exacte » des concentrations, mais de s'assurer que le flux gazeux généré soit stable sur la durée d'une expérience (quelques dizaines de minutes) afin de s'assurer de l'exactitude de la masse adsorbée sur le piège (m_{ads}), et reproductible d'une injection à l'autre pour que le rendement de piègeage soit indépendant de la concentration générée (à condition de rester éloigné des conditions de saturation de l'adsorbant solide considéré) et uniquement dépendant des conditions de température appliquées à l'adsorbant solide.

I-1-2. Stabilité du flux gazeux dans le temps

La figure IV-2 présente pour chacun des 7 composés carbonyles étudiés l'évolution des concentrations dans le flux gazeux lors de l'injection d'une solution standard. Pour la majorité des composés (acétaldéhyde, acétone, méthyle-vinyle-cétone, butanone et valéraldéhyde), le régime permanent est atteint rapidement (≈ 5 minutes), tandis que pour le formaldéhyde et le benzaldéhyde, il est nécessaire d'attendre plus longtemps avant que le régime stationnaire uniforme et homogène soit atteint (environ 10 et 20 minutes respectivement).

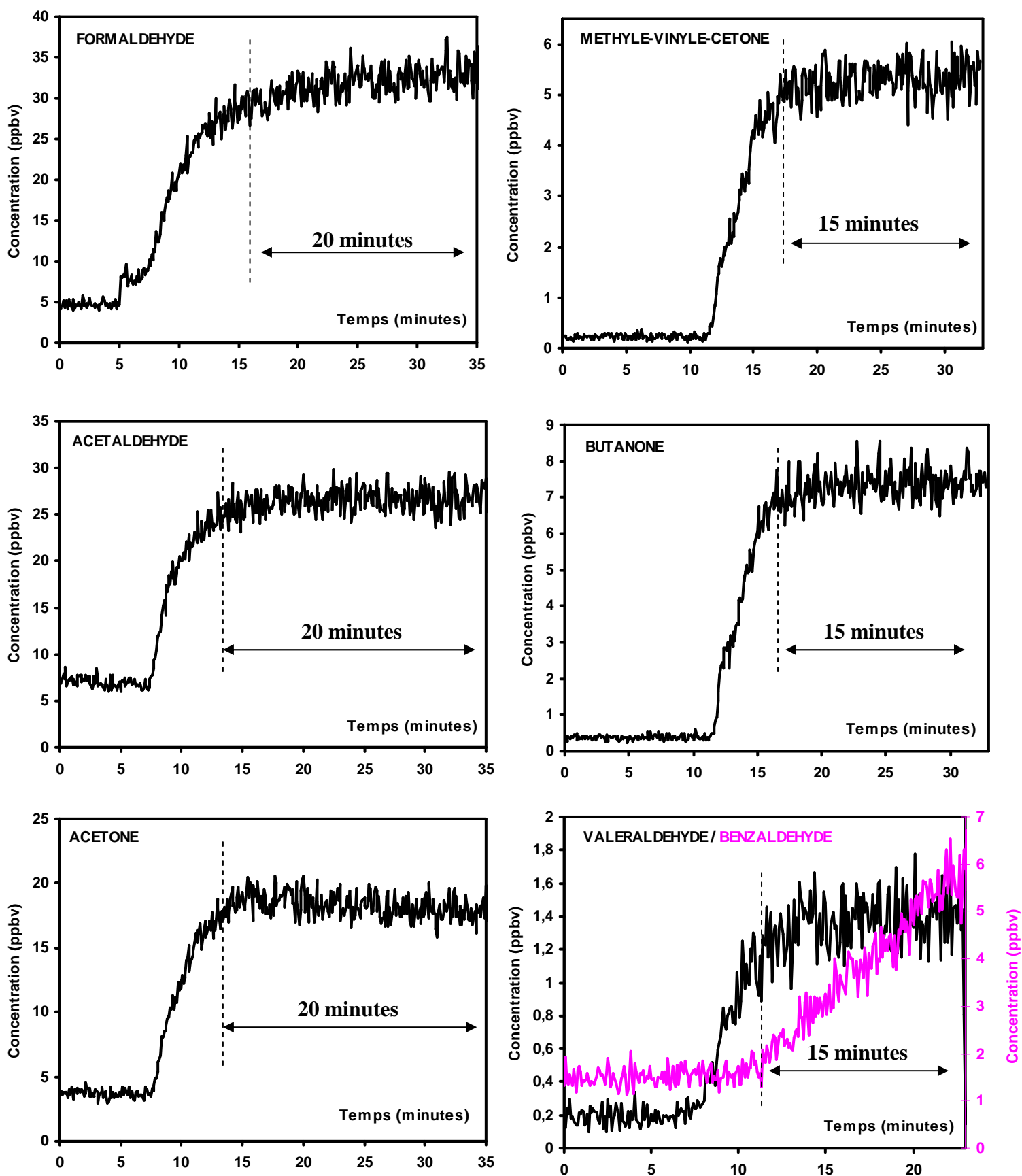


Figure IV-2. Evolution du signal enregistré par le PTR-MS relié au système de génération (le temps indiqué représente le temps pendant lequel le système fournit une concentration stable et uniforme en composés carbonylés)

(1) La solution aqueuse standard de formaldéhyde (solution standard comprenant le formaldéhyde à 33% dans l'eau) libère le formaldéhyde sous forme gazeuse mais une petite partie polymérise rapidement en formant un trimère (paraformaldéhyde) au niveau du système d'injection. En maintenant la température du système d'injection à 40-60°C, il devient possible de contrôler la génération du formaldéhyde (avec la diminution de la formation du trimère) et ainsi de garantir un apport stable et continu de formaldéhyde dans le flux gazeux.

(2) Compte tenu des ses caractéristiques physico-chimiques pression de vapeur saturante ($P_{vap}=1\text{mmHg}$) et sa température d'ébullition ($T_{eb}=179^{\circ}\text{C}$), le benzaldéhyde généré en phase gazeuse a tendance à s'adsorber sur les parois de la tubulure en Téflon® (maintenue à 40°C) jusqu'à l'obtention d'un équilibre entre la surface solide du Téflon® et la phase gazeuse. Le régime permanent est donc plus long à s'établir puisqu'il faut que l'ensemble de la tubulure soit saturée, avant que la concentration dans le flux gazeux devienne stable.

Toutefois, quel que soit le composé considéré, une fois le régime stationnaire atteint, les variations de concentration sont négligeables, et les concentrations restent stables pendant au moins 30 minutes (temps d'injection d'une seringue). Ce temps de stabilité du flux gazeux est grand devant le temps nécessaire pour une expérience d'adsorption-thermodésorption (t_{ads} compris entre 2 et 5 minutes). Ceci permet de s'assurer que la concentration est constante pendant l'étape de piégeage, et autorise son estimation.

Lorsque la génération est stoppée, le signal du PTR-MS revient immédiatement au niveau du bruit de fond, ce qui signifie que l'effet mémoire dans le système de génération est négligeable même pour le benzaldéhyde.

I-1-3. Reproductibilité de la génération du flux gazeux étalon

Il est important de vérifier que la génération des composés carbonylés est reproductible sur des pas de temps courts (temps d'une série d'analyses) afin de s'assurer que les variations de rendements observés ne sont imputables qu'aux variations des conditions de piégeage ou de désorption (températures d'adsorption et de thermodésorption, type d'adsorbant...). Des injections successives de solutions standards ont été effectuées pendant plusieurs jours (entre 3 et 8 répétitions par jours).

On définit pour chaque répétition p : n points consécutifs pris en compte pour la mesure de la moyenne de la concentration mesurée par le PTR-MS pour une expérience (\bar{x}) et \bar{y} , la moyenne de la concentration mesurée par le PTR-MS sur les p expériences répétées (\bar{y} correspondant à la moyenne des moyennes \bar{x} calculées individuellement pour chaque expérience). La reproductibilité des injections est alors évaluée par le calcul du coefficient de variation (ou C.V.) (*i.e.*, la dispersion des valeurs mesurées par rapport à la moyenne) à partir de l'équation IV-2 :

$$C.V. = 100 * \frac{s}{\bar{y}} \quad (IV-2)$$

Avec s , l'écart type calculé et \bar{y} , la concentration moyenne mesurée par le PTR-MS pour le composé considéré sur les p expériences considérées. Le tableau IV-2 synthétise les coefficients de variation calculés pour chacun des composés carbonylés.

Tableau IV-2. Coefficient de variation des concentrations de composés carbonylés dans le flux de gaz étalon au cours d'une journée d'expériences

	C.V. en % (p , nombre d'expériences considérées)						
	30 avril	01 mai	16 mai	17 mai	06 juin	07 juin	09 juin
Formaldéhyde	4,01 (3)	4,25 (4)	7,77 (4)	10,33 (3)	3,23 (4)	6,46 (3)	-
Acétaldéhyde	-	-	-	-	6,06 (4)	4,24 (3)	-
Acétone	-	-	-	-	15,45 (4)	16,63 (3)	-
2-Butanone	-	-	4,35 (4)	3,87 (3)	-	-	-
Méthyl-vinyle-cétone	-	-	4,96 (4)	3,36 (3)	-	-	-
Valéraldéhyde	-	-	-	-	-	-	14,26 (7)
Benzaldéhyde	-	-	-	-	-	-	20,29 (8)

On observe que pour la majorité des composés carbonylés (formaldéhyde, acétaldéhyde, acétone, 2-butanone et méthyle-vinyle-cétone), les coefficients de variation sont de l'ordre de 5 à 15%, ce qui indique une relative bonne reproductibilité de l'ensemble du dispositif expérimental dans le temps. Le benzaldéhyde, présente cependant des coefficients de variation plus importantes (de l'ordre de 20%), ceci est dû au fait que le régime permanent

n'est pas forcément atteint, au moment du piégeage, et que la concentration en amont du peut être sensiblement différente d'une expérience à l'autre. Cette dispersion modérée du signal reste très acceptable et n'a pas d'influence majeure sur le calcul des rendements de piégeage. Dans ces conditions, on considère donc que les rendements de piégeage calculés sont indépendant des concentrations en composés carbonylés gazeux générés et que seules les températures d'adsorption (T_{ads}) et de thermodesorption (T_{des}) sont responsables des variations des rendements observés, à condition de rester toujours éloigné des conditions de saturation des adsorbants solides par les composés carbonylés.

Bilan. On dispose donc d'un flux de gaz étalon fiable, homogène et stable sur une période de temps très supérieure à la durée d'une expérience d'adsorption/thermodesorption et reproductible ($4\% < \text{C.V.} < 20\%$) ; ce qui nous permet d'estimer alors les rendements de piégeage pour chacun des composés carbonylés sur l'ensemble des pièges retenus pour cette étude (Carbosieve SIII, Carbopack B et Carbotrap C) en fonction des seuls paramètres de températures (T_{ads} et T_{des}).

I-2. Expression du rendement de piégeage

Cette étude porte sur la caractérisation des supports solides en vue de piéger les composés carbonylés atmosphériques. La première étape de ce développement a été de déterminer les rendements de piégeage qui correspond à l'efficacité d'adsorption et l'efficacité de restitution des composés carbonylés gazeux sur les trois adsorbants sélectionnés (Carbotrap C, Carbopack B et Carbosieve SIII).

I-2-1. Rendement d'adsorption

Le signal enregistré en continu du PTR-MS permet un accès aisé au rendement d'adsorption. Les informations recueillies sont exprimées sur a figure IV-3.

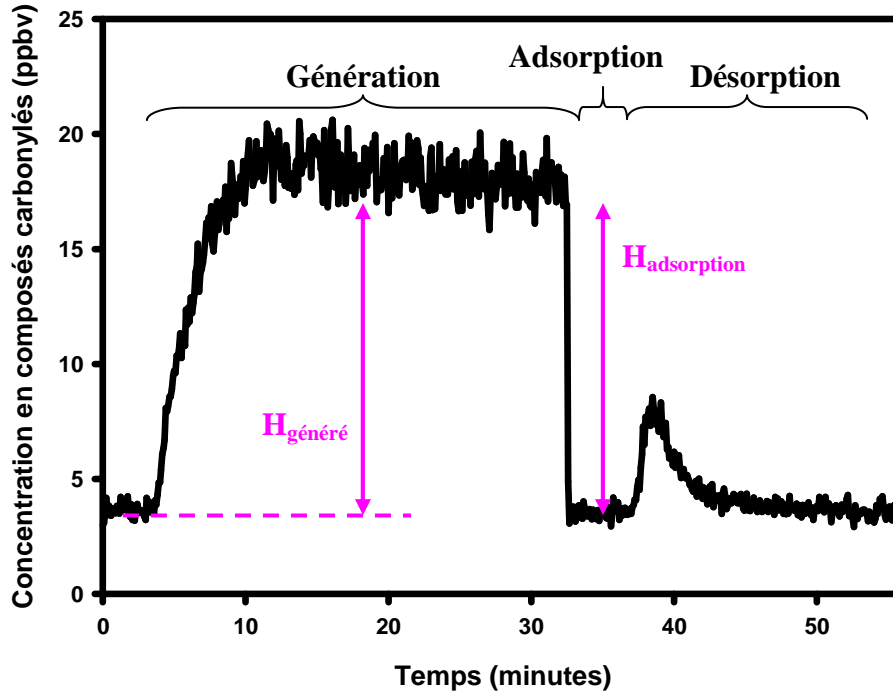


Figure IV-3. Représentation des paramètres pris en compte pour le calcul du rendement d'adsorption des composés carbonylés

Le rendement d'adsorption se traduit alors par la relation suivante :

$$\eta_{ads} = \frac{\int_0^{t_{ads}} H_{adsorption} . dt}{\int_0^{t_{gaz\acute{e}alon}} H_{g\acute{e}n\acute{e}r\acute{e}} . dt} * 100 \quad (IV-3)$$

Où $H_{adsorption}$ est la différence entre la concentration des composés carbonylés présente en amont du piège (concentration générée) et la concentration présente en aval du piège pendant l'étape d'adsorption (Cf. Figure IV-3).

$H_{g\acute{e}n\acute{e}r\acute{e}}$ est la différence observée entre la concentration présente en amont du piège (concentration générée) et la concentration du flux gazeux quand celui-ci ne contient pas de composés carbonylés (blanc).

t_{ads} est le temps pendant lequel le piège reste maintenu au froid (-30°C)¹⁶.

¹⁶ t_{ads} est défini comm étant égal à la somme de $t_{gaz\acute{e}alon}$ (temps pendant lequel les composés carbonylés sont générés et traversent le piège maintenu au froid, $t_{gaz\acute{e}alon}$ compris entre 2 et 5minutes) et $t_{he\ proper}$ (temps pendant lequel de l'hélium propre balaye les tubulures en amont du piège, permettant de capturer l'ensemble des

$t_{\text{gaz étalon}}$ est le temps pendant lequel les composés carbonylés sont générés et traversent le piège maintenu à froid (-30°C).

Les rendements d'adsorption ont été déterminés à quatre températures (-30°C , -20°C , -10°C et $+25^{\circ}\text{C}$) sur chacun des pièges sélectionnés (Carbotrap C, Carbopack B, et Carbosieve SIII). Les résultats sont synthétisés pour chacun des couples « support solides – composés carbonylés » dans la section II de ce même chapitre.

I-2-2. Rendement de thermodésorption

La quantité désorbée du piège par élévation de la température peut être directement comparée à la quantité qui a été théoriquement piégée pendant l'étape de piégeage ($t_{\text{gaz étalon}}$). Cette grandeur correspond au rendement total de l'expérience d'adsorption-thermodésorption. La figure IV-4 représente les informations disponibles pour le calcul du rendement de thermodésorption.

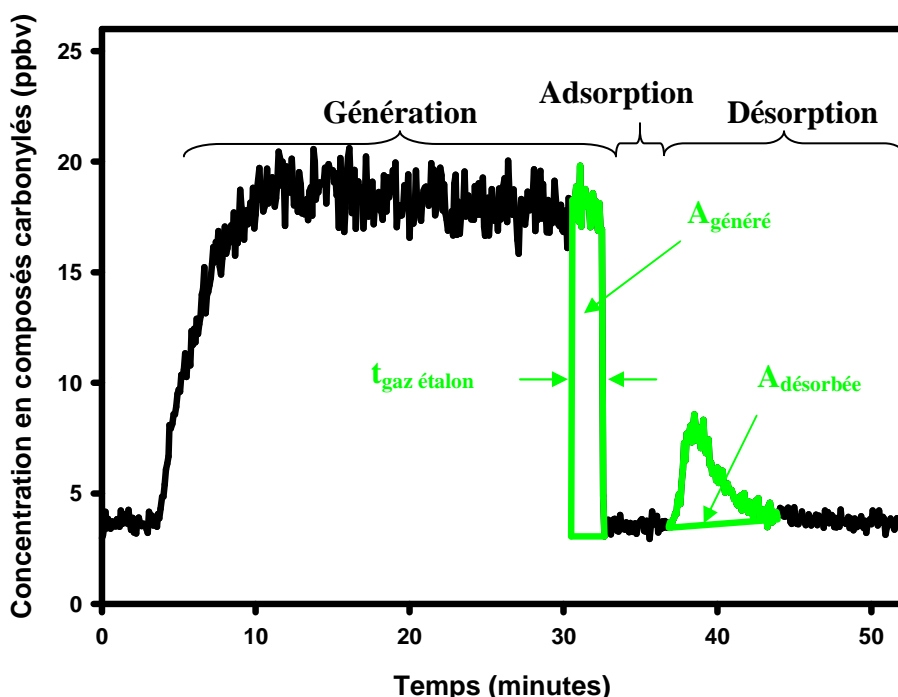


Figure IV-4. Représentation des paramètres pris en compte pour le calcul du rendement total de piégeage des composés carbonylés.

composés carbonylés générés sur le piège ; $t_{\text{he propre}} = 30\text{secondes}$) (cf section III. Principe de fonctionnement du dispositif instrumental développé, chapitre précédent.

Le rendement total de piégeage s'exprime alors par la relation suivante ($t_{gaz\ étalon}$ est défini comme étant le temps pendant lequel le système délivre des composés carbonylés au travers du piège lorsque celui-ci est maintenu au froid ; il est compris entre 2 et 5 minutes / il est opposé à t_{ads} , qui correspond au temps pendant lequel le piège reste au froid ($t_{ads} = t_{gaz\ étalon}$ (2-5 minutes) + $t_{he\ propre}$ (30 secondes)) :

$$\eta_{tot} = \frac{A_{désorbée}}{A_{générée}} = \frac{\int_0^{t_{des}} conc(t).dt}{\int_0^{t_{gaz\ étalon}} conc(t).dt} * 100 \quad (IV-4)$$

Par ailleurs, le rendement total de piégeage des composés carbonylés se compose du rendement d'adsorption et du rendement de thermodésorption. Ce dernier peut alors être obtenu par la relation suivante :

$$\eta_{des} = \frac{\eta_{tot}}{\eta_{ads}} \quad (IV-5)$$

Les rendements de thermodésorption ont été déterminés pour quatre températures différentes (+50°C, +100°C, +160°C et +190°C pour les composés les plus lourds) sur chacun des pièges sélectionnés (Carbotrap C, Carbopack B, et Carbosieve SIII). Les résultats sont présentés pour chacun des couples « supports solides – composés carbonylés » dans la section II de ce même chapitre.

I-3. Une donnée complémentaire : l'accès au « volume de perçage » des composés carbonylés sur les adsorbant solides

La capacité de piégeage d'un adsorbant solide est caractérisée par la notion de « volume de perçage » (BTV), qui représente le volume de gaz qui traverse le piège en dessus duquel un composés cible n'est plus totalelement retenu par l'adsorbant solide (Simon et al., 1995 ; Bertoni & Tapa, 1996 ; Harper 2000).

Les adsorbants choisis (Carbotrap C, Carbopack B et Carbosieve SIII) sont des adsorbants couramment utilisés comme phase stationnaire dans les colonnes chromatographiques. Le piège se comporte comme une mini-colonne de chromatographie vis-à-vis du gaz qui le traverse. Le volume V que l'on peut faire passer dans le piège sans « perçage » de ce dernier dépend des volumes de rétention des composés sur le piège et du nombre de plateaux théoriques du piège. Il est donné par l'équation suivante (d'après Tranchant, 1995) :

$$V = V_R \left(1 - \frac{2}{\sqrt{N}} \right) \quad (\text{IV-6})$$

où V_R est le volume de rétention d'un composé donné et N , le nombre de plateaux théoriques du piège.

En pratique, la méthode la plus classiquement utilisée pour étudier cette propriété consiste à employer deux adsorbants solides en série ; le second adsorbant piégeant les composés qui ne sont éventuellement plus retenus sur le premier adsorbant. Dans ce cas, le calcul du *BTV* prend en compte la quantité mesurée sur ce second piège. Cependant, si la concentration en aval du piège atteint 5% de la concentration initiale du composé étudié en amont du piège, la quantité piégée et mesurée sur le second piège reste insignifiante (Harper, 2000). Il convient donc de définir un volume de perçage pour une concentration supérieure à 5% en aval du piège. Basée sur la review d'Harper 2000, le *BTV* sera défini, dans ce travail, pour une concentration en aval du piège d'environ 33% de la concentration initiale du flux gazeux entrant dans le piège.

L'emploi du PTR-MS comme outil d'analyse est un atout supplémentaire dans ce travail : il permet de s'affranchir de l'utilisation d'un second piège. En effet, la mesure en continu du PTR-MS permet d'avoir directement accès à la concentration en sortie du piège (cf. chapitre III). Il est alors facile de repérer à partir de quel temps, t_{BTV} , la concentration en sortie du piège atteint ce seuil arbitraire de 33% de la concentration initiale, pour chacun des composés carbonylés sur chacun des trois adsorbants sélectionnés (figure IV-5).

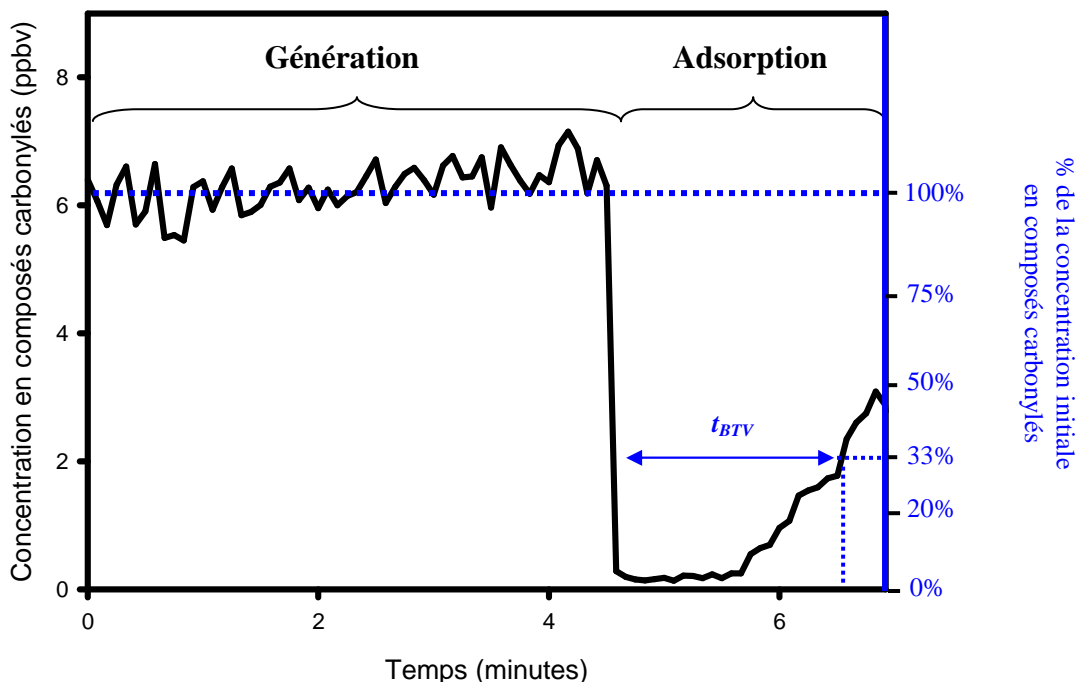


Figure IV-5. Mise en évidence du volume de perçage à partir du signal mesuré par le PTR-MS : exemple de l'adsorption de la Methyl-vinyle-cétone sur le Carbotrap C ($T_{ads}=-30^{\circ}\text{C}$, $T_{des}=200^{\circ}\text{C}$, $d=10\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$, $t_{ads}=2,5\text{minutes}$) : t_{BTV} correspond à $[\text{MVK}]_{initiale} = 33\%$

A l'aide des informations recueillies par le PTR-MS, le « volume de perçage », BTV ($\text{L}\cdot\text{g}^{-1}$) est calculé tel que:

$$BTV = \frac{t_{BTV} \cdot d}{m_{ads}} \quad (\text{IV-7})$$

Avec, t_{BTV} , le temps au bout duquel on mesure 33% de la concentration initiale en composés carbonylés en aval du piège (min), après avoir placé le piège à froid (= début du phénomène d'adsorption).

d , le débit de la phase gazeuse qui traverse le piège ($\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$).

m_{ads} , la quantité d'adsorbant présent dans le piège (g).

La détermination de ce volume de perçage dépend principalement de la concentration des composés carbonylés, de la température du piège qui influence les cinétiques d'adsorption et de désorption des composés carbonylés (Simon *et al.*, 1995 ; Harper 2000). Les expériences réalisées aux différentes températures d'adsorption ont permis de déterminer les volumes de perçage de certains composés sur les trois adsorbants étudiés. La figure IV-5 ci-dessus, illustre le cas de la méthyle-vinyle-cétone (concentration dans le flux gazeux estimée à 6ppbv) qui traverse un piège placé à -30°C et constitué exclusivement de Carbotrap C, un support solide peu adsorbant. Le volume de perçage est estimé à 0,21mL.mg⁻¹ (soit un volume d'air qui ne doit pas excéder 16,8mL pour 80mg de Carbotrap C pour assurer un piégeage efficace de ce composé dans ces conditions de concentration).

L'ensemble de ces données réunies (rendement d'adsorption, de thermodésorption et volume de perçage) permet définir l'efficacité de piégeage des composés carbonylés gazeux sur les trois adsorbants solides sélectionnés. La synthèse des résultats obtenus est détaillée dans la section suivante.

II. Rendements de piégeage obtenus pour chacun des couples « composés carbonylés – adsorbants solides »

L'ensemble des données collectées grâce au dispositif expérimental permet de déterminer quels sont le ou les adsorbants susceptibles d'être utilisés pour la réalisation de l'instrument automatique de mesure des composés carbonylés atmosphériques. Le critère de sélection est non seulement la capacité d'un adsorbant à retenir de manière efficace l'ensemble des composés considérés, mais également de permettre une excellente restitution de ces derniers. Les résultats obtenus pour chacun des trois adsorbants solides (Carbotrap C, Carbopack B et Carbosieve SIII) sont présentés sous forme d'une synthèse regroupant les rendements d'adsorption associés aux rendements de thermodésorption, et les volumes de perçage (si un perçage a été observé au cours de l'expérience).

Au cours de cette étude de faisabilité (il s'agit ici de savoir si cette technique de prélèvement/restitution des composés organiques volatiles est adaptée aux composés carbonylés), les rendements de piégeage ont été étudiés en fonction du seul paramètre température tel que :

- les rendements d'adsorption ont été étudiés en fonction de différentes températures appliquées au compartiment « froid » (bain d'éthanol) : -30°C , -20°C , -10°C et une température supérieure à 0°C ($T = +25^{\circ}\text{C}$ ou $+36^{\circ}\text{C}$ selon les expériences).
- les rendements de thermodésorption ont été étudiés en fonction de différentes températures appliquées au compartiment « chaud » (enceinte thermostatée): $+50^{\circ}\text{C}$, $+100^{\circ}\text{C}$ et $+160^{\circ}\text{C}$ ($+190^{\circ}\text{C}$ a également été testée dans le cas des composés les plus difficiles à thermodésorber).
- Chacune des expériences a été déterminée à partir des solutions de composés carbonylés décrites en section I. *Description du dispositif de génération de composés carbonylés* du chapitre précédent : solution (1) contenant le formaldéhyde, l'acétaldéhyde et l'acétone ; solution (2) contenant le formaldéhyde, la 2-butanone, la méthyle-vinyle-cétone ; solution (3) contenant l'acétone, le valéraldéhyde et le benzaldéhyde.

II-1. Efficacité de collection des composés carbonylés gazeux par adsorption/thermodésorption sur 80mg de Carbotrap C

Le Carbotrap C est l'adsorbant qui possède la surface spécifique la plus faible ($12 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$). La figure IV-6 présente les rendements d'adsorption et de thermodésorption des composés carbonylés sur cet adsorbant. Le tableau IV-4 présente les volumes de perçage obtenus pour les différents composés carbonylés.

Il apparaît clairement que l'on peut séparer les composés carbonylés en trois familles distinctes. L'appartenance à un groupe de composés semble être fonction de la valeur de la pression de vapeur saturante du composé étudié, à la température donnée, tel que :

(1) les composés les moins bien retenus ($\eta_{ads} \approx 50\%$) par cet adsorbant sont le formaldéhyde, l'acétaldéhyde et l'acétone dont la pression de vapeur saturante est supérieure à 600 Pa à -30°C (SPARC online, Hilal *et al.*, 2003). Des volumes de perçage inférieurs à 1 mL.mg^{-1} d'adsorbant ont été observés pour ces trois composés (correspondant à un volume d'air de 80mL, soit un perçage à partir de $t_{ads} = 48$ secondes d'échantillonnage).

(2) la méthyle-vinyle-cétone et la 2-butanone sont des composés carbonylés constitués de 4 carbones dont le rendement de piégeage sur le carbotrap C est de l'ordre de 90%. Ces composés ne sont retenus que partiellement sur l'adsorbant solide : on observe un perçage pour ces composés à partir de $t = 2$ min avec un piège constitué de 80 mg d'adsorbant (volume de perçage de l'ordre de $2,5 \text{ mL.mg}^{-1}$). Leur pression de vapeur saturante est comprise entre 200 et 600 Pa à -30°C (SPARC online, Hilal *et al.*, 2003).

(3) les composés carbonylés constitués de plus de 5 carbones (valéraldéhyde et benzaldéhyde) semblent être efficacement retenus par le carbotrap C à -30°C ($\eta_{ads} \approx 100\%$). Leur pression de vapeur saturante sont respectivement de 0,75 Pa et 139 Pa pour le benzaldéhyde et le valéraldéhyde (SPARC online, Hilal *et al.*, 2003).

La dépendance en température de l'adsorption de ces deux composés a été étudiée (figure IV-6 (b)). On observe que le benzaldéhyde est efficacement piégé quelle que soit la température d'adsorption appliquée ($-30^\circ\text{C} < T_{ads} < 25^\circ\text{C}$). En revanche, le valéraldéhyde est moins bien piégé pour des températures supérieures ou égales à -10°C .

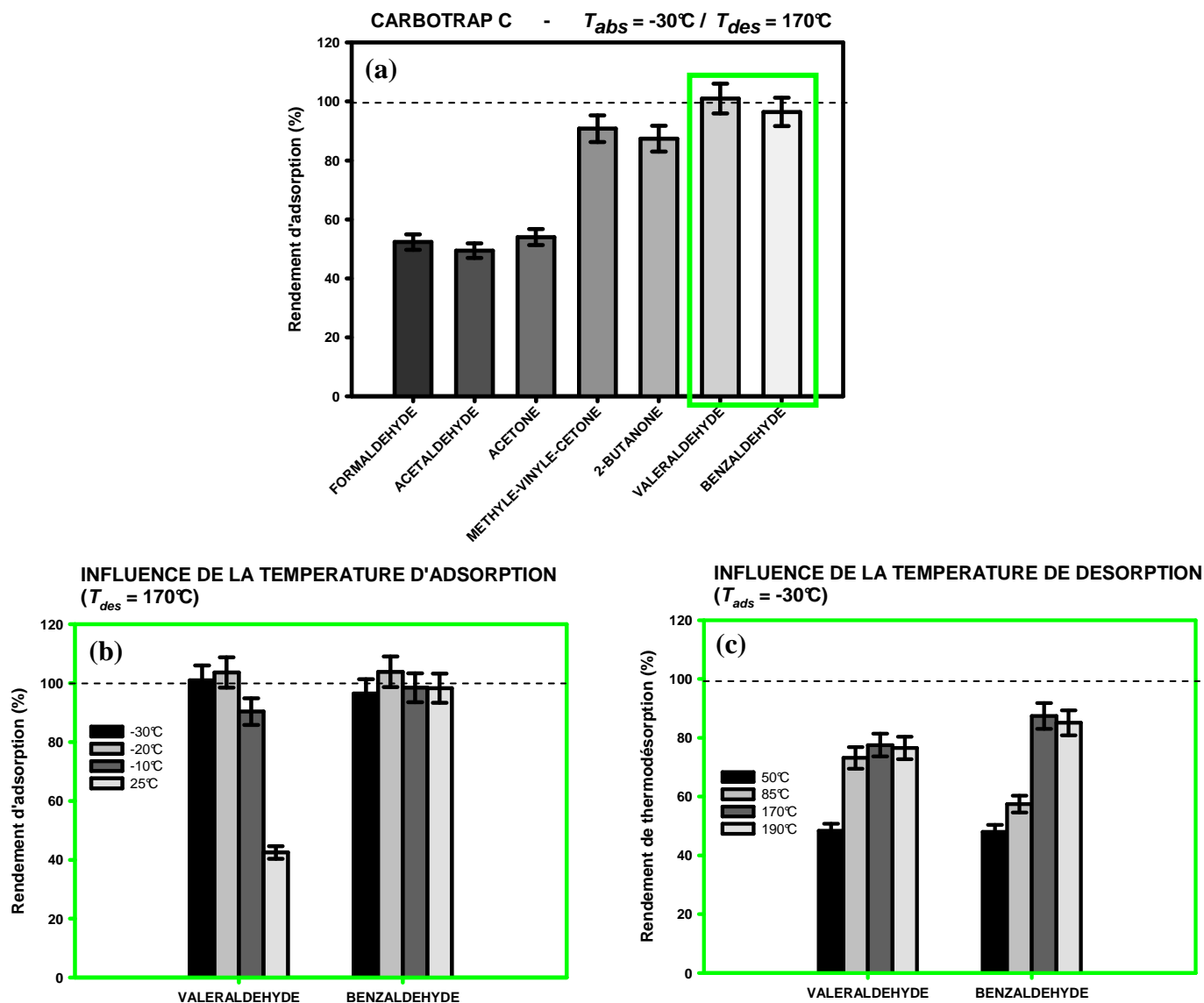


Figure IV-6. Rendement d'adsorption ((a) et (b)) et de thermodésorption (c) des composés carbonyles sur le Carbotrap C

Tableau IV-3. Pression de vapeur saturante et volume de perçage (BTV, mL.mg^{-1}) des composés carbonyles sur le Carbotrap C ($d_{ads}=100\text{mL.min}^{-1}$, $m_{ads}=80\text{mg}$)

Composé ($C_{générée}$, ppmv)	Pression de vapeur saturante (Pa)				Volume de perçage (mL.mg^{-1})			
	-30°C	-20°C	-10°C	25°C	-30°C	-20°C	-10°C	25°C
Formaldéhyde (6,40)	34 400	65 300	115 000	860 000	0,21	-	-	-
Acétaldéhyde (0,183)	1 870	3 960	7 830	67 400	0,42	-	-	-
Acétone (0,150)	632	1 350	2 710	28 100	0,73	-	-	-
2-Butanone (0,058)	319	640	1 410	12 400	1,98	-	-	-
Méthyle-vinyle-cétone (0,063)	-	-	-	-	2,50	-	-	-
Valéraldéhyde (0,105)	139	311	642	5 840	4,06	-	2,50	0,31
Benzaldéhyde (0,018)	0,75	2	7	168	>6,88	-	-	-

A cette température (-10°C), la pression de vapeur saturante du valéraldéhyde devient supérieure à 600 Pa (SPARC online, Hilal *et al.*, 2003). On note toutefois, qu'à -20°C, le valéraldéhyde présente une pression de vapeur saturante voisine de celle de la 2-butanone à -30°C. Cependant, aucun perçage n'a été observé au cours de l'expérience, contrairement à la 2-butanone (-30°C). Ce résultat montre que la pression de vapeur saturante n'est pas le seul paramètre influençant le volume de perçage. Des grandeurs physiques telles que les cinétiques d'adsorption et de désorption jouent également un rôle secondaire.

L'influence de la température de thermodésorption ($50^{\circ}\text{C} < T_{des} < 190^{\circ}\text{C}$) a également fait l'objet d'une étude particulière pour ces deux composés. Il apparaît clairement que les températures employées restent « faibles » pour désorber de manière quantitative le valéraldéhyde et le benzaldéhyde (rendement de thermodesorption de l'ordre de 80% et 90% respectivement pour $T_{des} = 190^{\circ}\text{C}$). Cependant, avec le dispositif expérimental mis en place au laboratoire, il n'a pas été possible de tester des thermodésorptions à plus haute température. On remarque par ailleurs un phénomène inattendu : le valéraldéhyde ($T_{éb} = 102\text{-}103^{\circ}\text{C}$), pourtant plus volatils que le benzaldéhyde ($T_{éb} = 179^{\circ}\text{C}$), et donc en théorie plus facilement extractible du piège, présente des rendements de thermodésorption plus faibles. L'hypothèse la plus réaliste serait de mettre en cause le rétro-balayage du piège ($t_{retrobalayage} = 30\text{ s}$, à contre flux de l'adsorption). Cette étape, ici nécessaire (en raison de la géométrie du dispositif mis en place), en préparation de la thermodésorption pourrait entraîner une légère perte en composés carbonylés pour les composés les moins fortement retenus par l'adsorbant (donc présentant des volumes de perçage plus faible) ce qui diminuerait les rendements de thermodésorption.

Bilan. Dans les conditions expérimentales étudiées (80mg d'adsorbant solide, T_{ads} comprises entre -30°C et $+25^{\circ}\text{C}$, T_{des} comprises entre $+50^{\circ}\text{C}$ et $+190^{\circ}\text{C}$, $d_{ech} = 100\text{mL.min}^{-1}$ et $d_{des} = 10\text{mL.min}^{-1}$), le Carbotrap C permet de piéger les composés carbonylés les plus lourds, comme le valéraldéhyde et le benzaldéhyde à une température au voisinage de -30°C . Il est cependant nécessaire d'utiliser une température de thermodésorption supérieure à 200°C afin de restituer les composés les plus fortement retenus (benzaldéhyde).

II-1. Efficacité de collection des composés carbonylés gazeux par adsorption/thermodésorption sur 80mg de Carbopack B

Le Carbopack B est un adsorbant intermédiaire qui permet de piéger les composés constitués de 2 à 5 carbones. La figure IV-7 présente les rendements d'adsorption et de thermodésorption des composés carbonylés sur cet adsorbant. Le tableau IV-4 présente les volumes de perçage obtenus pour les différents composés carbonylés.

Malgré les bons rendements d'adsorption observés pour l'ensemble des composés carbonylés ($\eta_{ads} < 90\%$), on peut de nouveau séparer les composés carbonylés en trois familles distinctes :

(1) Le formaldéhyde, qui possède une pression de vapeur saturante supérieure à 30 000 Pa présente un rendement d'adsorption voisin de 90% pour une température d'adsorption de -30°C , mais on observe déjà un perçage pour $t_{ads} = 1$ minutes. Le volume de perçage mesuré est de l'ordre de $1,32 \text{ mL.mg}^{-1}$ (correspondant à un volume d'air de 105mL).

(2) Les composés les plus lourds, comme le valéraldéhyde et le benzaldéhyde sont adsorbés efficacement sur cet adsorbant ($\eta_{ads} \approx 100\%$). Cependant, il semble impossible de les restituer à l'aide d'une température au voisinage de 160°C . Il sera nécessaire d'utiliser une température bien supérieure pour pouvoir resstituer ces composés (cependant, en raison d'une limitation de l'instrumentation disponible, il ne m'a pas été possible de le vérifier). On a qualifié cette adsorption d'« adsorption irréversible ».

(3) Enfin, les composés intermédiaires (acétaldéhyde, acétone, 2-butanone, méthyle-vinyle-cétone) sont adsorbés de manière quantitative ($\eta_{ads} \approx 100\%$). On peut observer que l'acétaldéhyde se détache cependant nettement des autres composés constitutifs de ce groupe : sa pression de vapeur saturante est supérieure à 1000Pa à -30°C (SPARC online, Hilal *et al.*, 2003) tandis que l'acétone, la 2-butanone et la méthyle-vinyle-cétone présente une pression de vapeur saturante comprise entre 200 et 700Pa). Ce composé présente également un perçage pour $t_{ads} = 3,25$ minutes (correspondant à un volume d'air de 325 mL, et donc un volume de perçage de l'ordre de $4,06 \text{ mL.mg}^{-1}$ d'adsorbant solide).

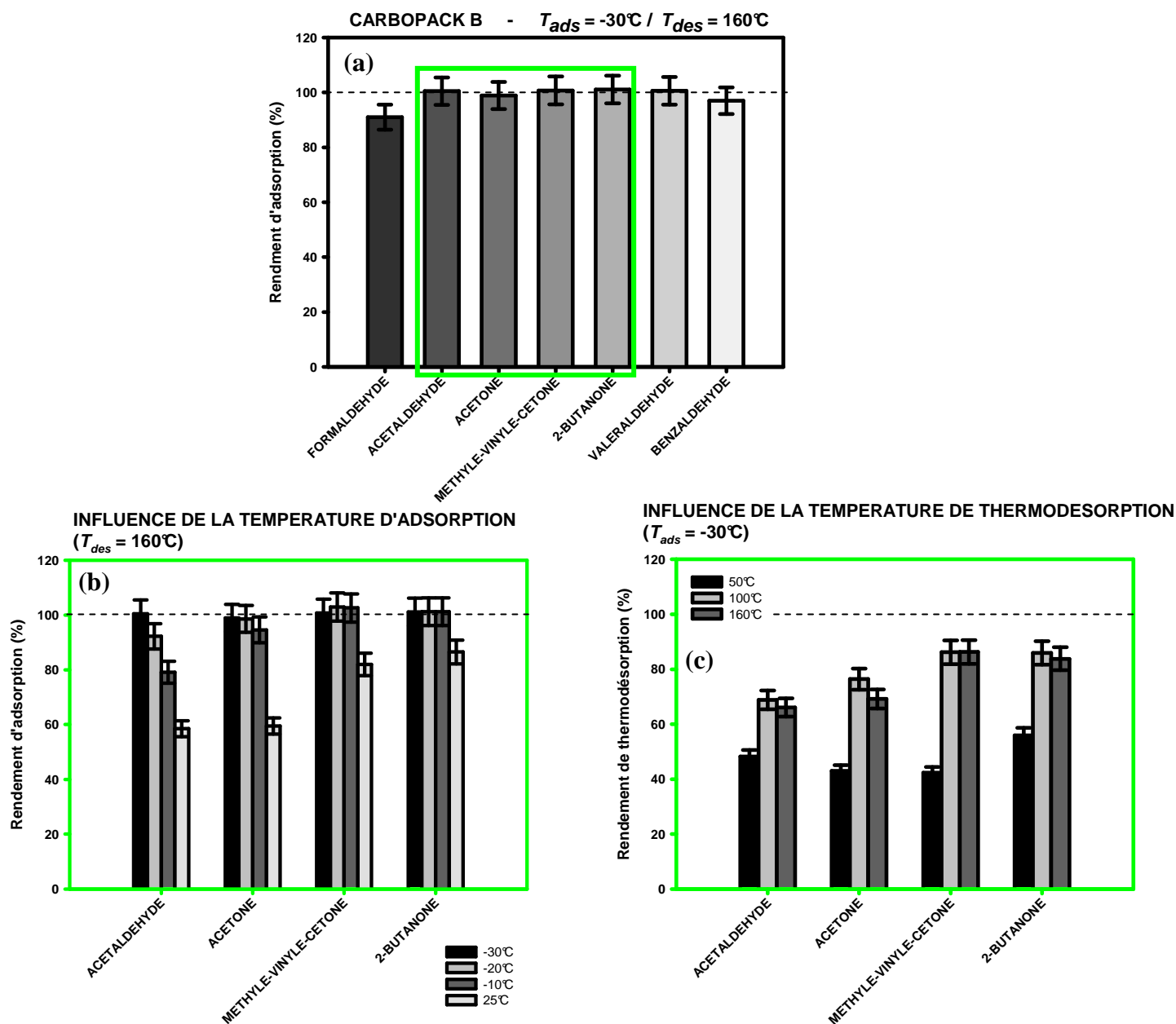


Figure IV-7. Rendement d'adsorption ((a) et (b)) et de thermodésorption (c) des composés carbonyles sur le Carbopack B

Tableau IV-4. Pression de vapeur saturante et volume de perçage (BTV, mL.mg^{-1}) de plusieurs composés carbonyles sur le Carbopack B ($d_{ads}=100\text{mL.min}^{-1}$, $m_{ads}=80\text{mg}$)

Composé ($C_{générée}$, ppmv)	Pression de vapeur saturante(Pa)				Volume de perçage (mL.mg^{-1})			
	-30°C	-20°C	-10°C	25°C	-30°C	-20°C	-10°C	25°C
Formaldéhyde (6,40)	34 400	65 300	115 000	860 000	1,32	1,15	0,63	0,21
Acétaldéhyde (0,183)	1 870	3 960	7 830	67 400	4,06	2,81	2,50	0,21
Acétone (0,150)	632	1 350	2 710	28 100	6,88	-	-	0,25
2-Butanone (0,058)	319	640	1 410	12 400	>6,88	-	-	1,98
Méthyle-vinyle-cétone (0,063)	-	-	-	-	>6,88	-	-	2,60

Pour des températures de prélèvement supérieures ou égales à -20°C ($T_{ads} = -20^{\circ}\text{C}$), on retrouve l'acétaldéhyde en aval du piège pour des prélèvements d'une durée de l'ordre de 2 minutes tandis que les trois autres composés carbonylés restent efficacement piégés jusqu'à $T_{ads} = -10^{\circ}\text{C}$ (la 2-butanone et la méthyle-vinyle-cétone étant mieux retenues que l'acétone). Aucun des composés n'est piégé de manière quantitative à 25°C .

On observe assez clairement que les rendements de thermodésorption s'écartent de 100%. Il semble peu probable que la température de thermodésorption soit en cause ici puisque les composés les plus volatils (et donc plus facilement extractibles), comme l'acétone et l'acétaldéhyde, ont les rendements de désorption les plus faibles. Une fois encore, il semble que le rétro-balayage appliqué avant l'étape de thermodésorption élimine une partie des composés adsorbés. On observe que ce phénomène est plus prononcé pour l'acétone et l'acétaldéhyde que pour la méthyle-vinyle-cétone et la 2-butanone. Ces derniers composés présentent des volumes de perçage plus grands pour les mêmes conditions de températures (Cf. tableau IV-6), ils semblent mieux retenus sur cet adsorbant. On note par ailleurs des rendements de thermodésorption équivalents à 100°C et 160°C . Il ne semble donc pas nécessaire d'avoir des températures de désorption plus élevées pour extraire ces composés.

Bilan. Dans les conditions expérimentales étudiées (80mg d'adsorbant solide, T_{ads} comprises entre -30°C et $+25^{\circ}\text{C}$, T_{des} comprises entre $+50^{\circ}\text{C}$ et $+160^{\circ}\text{C}$, $d_{ech} = 100\text{mL.min}^{-1}$ et $d_{des} = 10\text{mL.min}^{-1}$), le Carboxpack B permet de piéger les composés carbonylés constitués de 2 à 4 carbones, comme l'acétaldéhyde, l'acétone, la m2-butanone, et la méthyle-vinyle-cétone, à une température au voisinage de -30°C . Une température de thermodésorption de l'ordre de 160°C semble suffisante afin de restituer l'ensemble de ces composés. Cependant, il semble nécessaire de réduire le retrobalayage en amont de l'étape de thermodésorption qui entraîne alors une perte pour ces composés.

II-1. Efficacité de collection des composés carbonylés gazeux par adsorption/thermodésorption sur 200mg de Carboxieve SIII

Le Carboxieve SIII est le plus adsorbant des supports solides étudiés. La figure IV-8 présente les rendements d'adsorption et de thermodésorption des composés carbonylés sur cet adsorbant. Le tableau IV-5 présente les volumes de perçage obtenus pour les différents composés carbonylés.

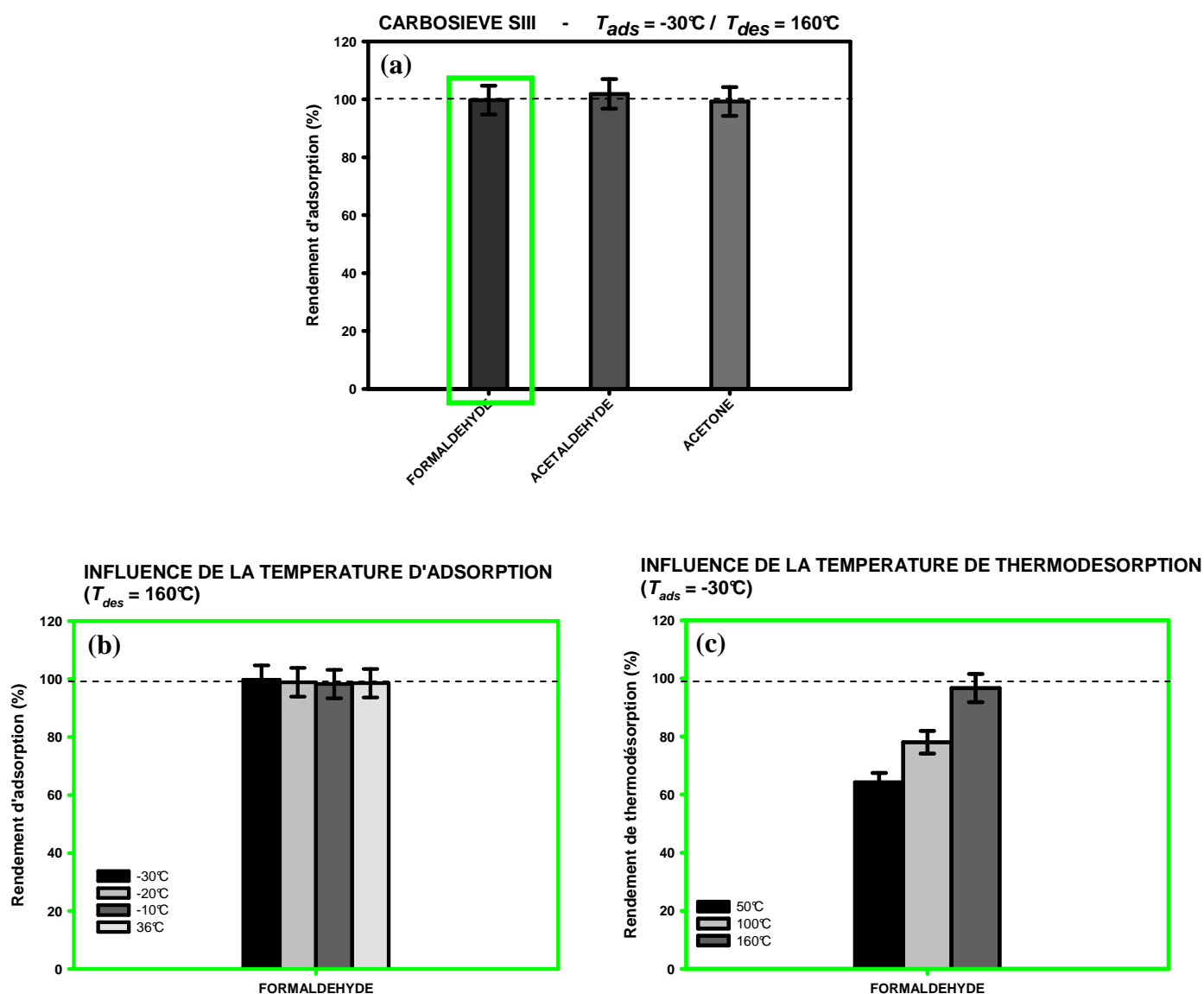


Figure IV-8. Rendement d'adsorption ((a) et (b)) et de thermodésorption (c) des composés carbonylés sur le Carbosieve SIII

Tableau IV-5. Pression de vapeur saturante et volume de perçage (BTV, mL.mg^{-1}) du formaldéhyde sur le Carbosieve SIII ($d_{ads}=100\text{mL.min}^{-1}$, $m_{ads}=200\text{mg}$)

Composé ($C_{générees}$ ppmv)	Pression de vapeur saturante (Pa)				Volume de perçage (mL.mg^{-1})			
	-30°C	-20°C	-10°C	36°C	-30°C	-20°C	-10°C	36°C
Formaldéhyde (6,40)	34 400	65 300	115 000	860 000	>6,88	-	-	>2,50

L'acétone et l'acétaldéhyde sont retenus de manière « irréversible » sur cet adsorbant. Ces composés sont efficacement adsorbés sur cet adsorbant, mais une température maximale de 190°C n'a pas été suffisante pour les extraire et les restituer. Les composés plus lourds n'ont pas été expérimentés en raison de l'irréversibilité attendue pour ces composés.

Malgré sa pression de vapeur saturante très élevée, le formaldéhyde semble être piégé et restitué de manière quantitative quelque soit la température d'adsorption ($\eta_{ads} \approx 100\%$). Contre toute attente, les résultats montrent qu'il est nécessaire, bien que le formaldéhyde ait une température d'ébullition très basse (-19,1°C), d'appliquer une température voisine de 200°C pour désorber de manière quantitative ce composé. Bien que le formaldéhyde soit le composé le plus volatil d'entre tous, il ne semble pas subir l'effet du rétro-balayage observé précédemment sur les autres adsorbants solides. Il est probable que la force de l'adsorption du formaldéhyde sur le Carbosieve III soit telle qu'elle ne lui permette pas de se volatiliser à -30°C. Cette hypothèse est renforcée par les rendements d'adsorption qui sont maximum quelle que soit la température d'adsorption comprise entre -30°C et +36°C (un perçage est présent pour $t_{ads} = 5\text{min}$ à +36°C).

Bilan. Dans les conditions expérimentales étudiées (200mg d'adsorbant solide, T_{ads} comprises entre -30°C et +36°C, T_{des} comprises entre +50°C et +160°C, $d_{ech} = 100\text{mL.min}^{-1}$ et $d_{des} = 10\text{mL.min}^{-1}$), le carbosieve SIII (adsorbant extrêmement puissant) permet de piéger efficacement le formaldéhyde, le composé le plus volatil, mais également le composés qui présente le plus grand intérêt atmosphérique.

II-4. Discussion

L'adsorption sur un support solide est un phénomène complexe qui reste délicat à mettre en oeuvre pour les composés carbonylés atmosphériques volatils. Elle est gouvernée par de nombreux paramètres dépendant les uns des autres (température d'adsorption, température de thermodésorption, quantité d'adsorbants, concentration des composés en phase gazeuse...). Toutefois, cette étude présente l'influence seule des températures d'adsorption et thermodésorption sur l'efficacité de piégeage des composés carbonylés.

Néanmoins, dans les conditions expérimentales étudiées ($T_{ads} = -30^{\circ}\text{C}$, $T_{des} \leq 190^{\circ}\text{C}$, $d_{ech} = 100\text{mL.min}^{-1}$, $d_{des} = 10\text{mL.min}^{-1}$) un seul adsorbant solide ne semble suffire pour le prélèvement de l'ensemble des composés carbonylés atmosphériques. Le prélèvement des composés carbonylés constitués de 1 à 7 carbones nécessite d'employer un piège constitué des trois adsorbants étudiés (cf. figure IV-9) : le Carbotrap C pour le prélèvement des composés les plus lourds (valéraldéhyde, benzaldéhyde), suivis du Carbopack B pour les composés intermédiaires (acétaldéhyde, acétone, 2-butanone, et méthyle-vinyle-cétone), et enfin le Carbosieve SIII pour les composés les plus légers comme le formaldéhyde.

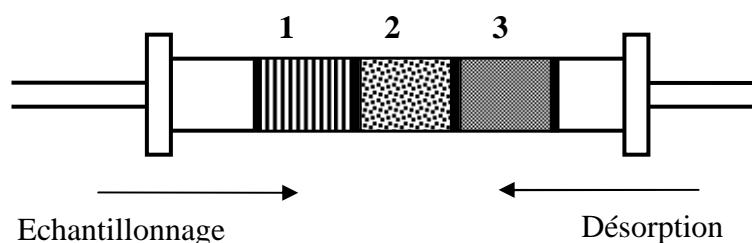


Figure IV-9. Schéma d'une cartouche remplie des tris adsorbants sélectionnés pour la mesure des composés carbonylés atmosphériques (1 = Carbotrap C, 2 = Carbopack B, et 3 = Carbosieve SIII).

Les quantités d'adsorbant à intégrer dans chacune des cartouches peuvent être sensiblement différentes de celles mises en jeu dans cette étude de faisabilité. En effet, en augmentant la quantité d'adsorbant, on augmente le nombre de sites d'adsorption, et donc, on réduit les volumes de perçage observés. Les cartouches conventionnelles, commerciales sont constituées en général de 200mg de Carbotrap C, 200mg de Carbopack B, et de 80mg de Carbosieve SIII. De telles quantités sont alors compatibles avec des prélèvements de l'ordre de 500mL d'air sans aucun perçage (correspondant à environ 5 minutes d'échantillonnage, à $d_{ech} = 100\text{mL.min}^{-1}$) dans ces conditions de concentration. Toutefois, les concentrations mises en jeu ici sont très supérieures à celles rencontrées dans les atmosphères réelles échantillonnées, aboutissant à des volumes de perçage relativement faibles en raison de la saturation rapide des sites d'adsorption. On peut donc s'attendre à de meilleures performances de ces adsorbants solides en atmosphères réelles.

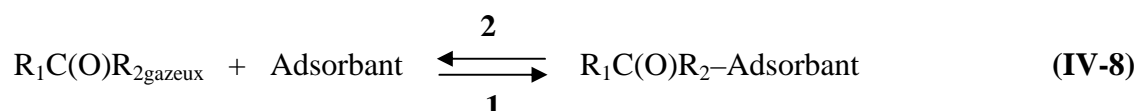
Ces grandeurs semblent réalistes face à une demande de réalisation d'un instrument autonome de mesure en continu des composés carbonylés sur site. Cette stratégie d'analyse semble donc offrir les meilleurs atouts pour la mesure des composés carbonylés atmosphériques :

- un temps d'échantillonnage inférieur à 30 minutes, ce qui laisse envisager une mesure raisonnable des niveaux de concentration des composés carbonylés (concentration fluctuant rapidement en raison de leur haute réactivité atmosphérique)
- le prix des adsorbants solides reste accessible : 10g d'adsorbant solide coûtent en moyenne entre 150 et 190 euros, ce qui revient à un coût par analyse de moins de 10 euros (les pièges ainsi fabriqués, sont par ailleurs réutilisables, ce qui réduit le coût d'une analyse).
- une température d'adsorption au voisinage de -30°C peut être assurée par un dispositif de refroidissement par effet Peltier.
- une température de thermodésorption supérieure à 200°C ne semble pas non plus être un frein à l'utilisation de cette stratégie. Les dispositifs de thermodésorption commerciaux peuvent atteindre des températures jusqu'à 350°C (les adsorbants solides sélectionnés supportant des températures maximales de l'ordre de 400°C).

A l'issu de ce travail, il convient de définir cette stratégie de prélèvement des composés carbonylés par adsorption/thermodésorption comme valide et faisable. Il reste cependant un certain nombre d'élément à étudier afin de disposer d'une caractérisation parfaite de ces adsorbants solides : d'étudier le comportement des composés carbonylés en atmosphère réelle (concentrations atmosphériques), en présence d'artéfacts tels que la vapeur d'eau (qui peut venir boucher le piège maintenu à froid et/ou interférer avec les composés carbonylés pour les sites d'adsorption) et/ou d'oxydants atmosphériques (ozone, par exemple).

III. Etude cinétique du piégeage des composés carbonylés sur un adsorbant solide

L'adsorption sur un support solide est un équilibre thermodynamique tel que :



Cet équilibre est régi par la température appliquée à l'instant t qui induit le sens de la réaction (sens 1, pour l'adsorption, sens 2 pour la thermodésorption). Pour que l'adsorption sur le piège soit efficace, il est important qu'à une température T_{ads} donnée, la cinétique d'adsorption (sens 1) soit rapide devant la cinétique de thermodésorption (sens 2). Des cinétiques extrêmement rapides (moins de 15 secondes) ont été observées pour chacune des expériences réalisées. Cependant, le balayage du PTR-MS (une mesure toutes les 5 secondes) étant du même ordre de grandeur que cette cinétique, il n'a pas été possible de l'étudier en détail.

A l'inverse, pour la thermodésorption, à une température donnée (T_{des}), il est important que la cinétique de thermodésorption (sens 2) soit rapide devant la cinétique d'adsorption (sens 1) afin que les composés repassent dans la phase gazeuse et sortent du piège. Les cinétiques de désorption sont plus lentes que celles d'adsorption et il a été possible de les étudier à des températures comprises entre 50°C et 190°C.

En plus de la détermination des rendements de piégeage des composés carbonylés, les informations recueillies à partir du signal du PTR-MS permettent de déterminer des cinétiques de thermodésorption des composés carbonylés sur les différents adsorbants sélectionnés comme le montre la figure IV-9.

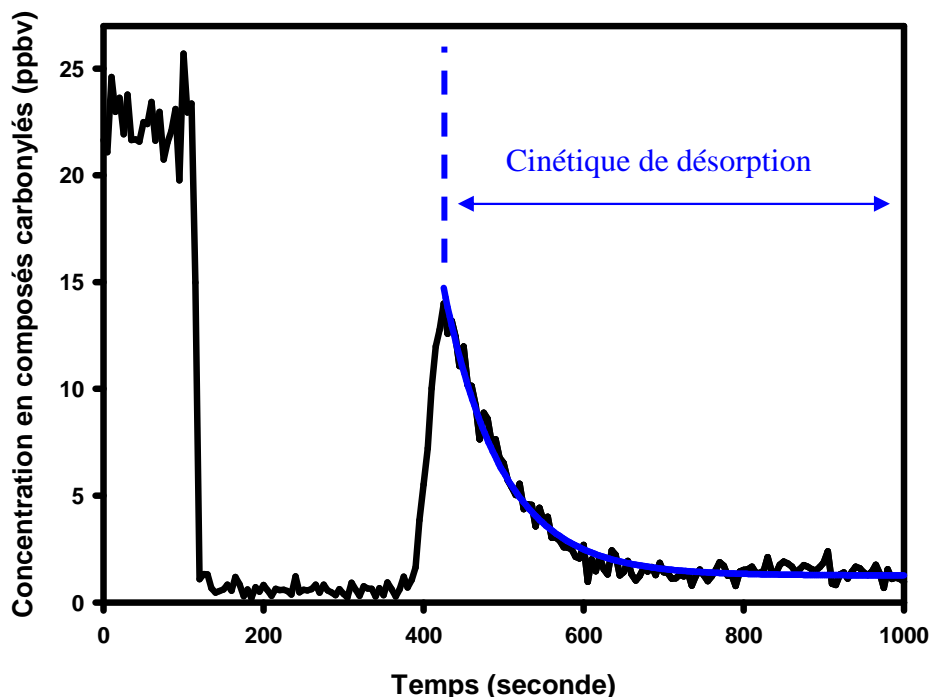


Figure IV-10. Profil des concentrations de composés carbonyles gazeux fourni par le PTR-MS. (exemple de l'acétaldéhyde piégé sur le Carboxpack B ($d_{des} = 10 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, $t_{ads} = 2,5 \text{ min}$, $T_{ads} = -30^\circ \text{C}$, $T_{des} = 160^\circ \text{C}$))

Si les résultats précédents montrent que cette stratégie de prélèvement des composés carbonyles gazeux par adsorption/thermodésorption semble performante, il est nécessaire d'étudier la cinétique de thermodésorption de ces composés. En effet, le but de ce travail de thèse et de pouvoir coupler le dispositif de prélèvement à l'instrument d'analyse (GC/MS). Pour ce faire, il est nécessaire de garantir une thermodésorption extrêmement rapide de sorte que l'ensemble des composés carbonyles soit injectés en même temps dans l'instrument d'analyse.

III-1. Cinétique de désorption des composés carbonyles sur les différents adsorbants solides

Le processus de thermodésorption est complexe car il met en jeu une multitude d'équilibres thermodynamiques d'adsorption-désorption (réalisés à chaque instant) au cours de la migration des composés carbonyles dans le piège. Ce phénomène induit la formation de

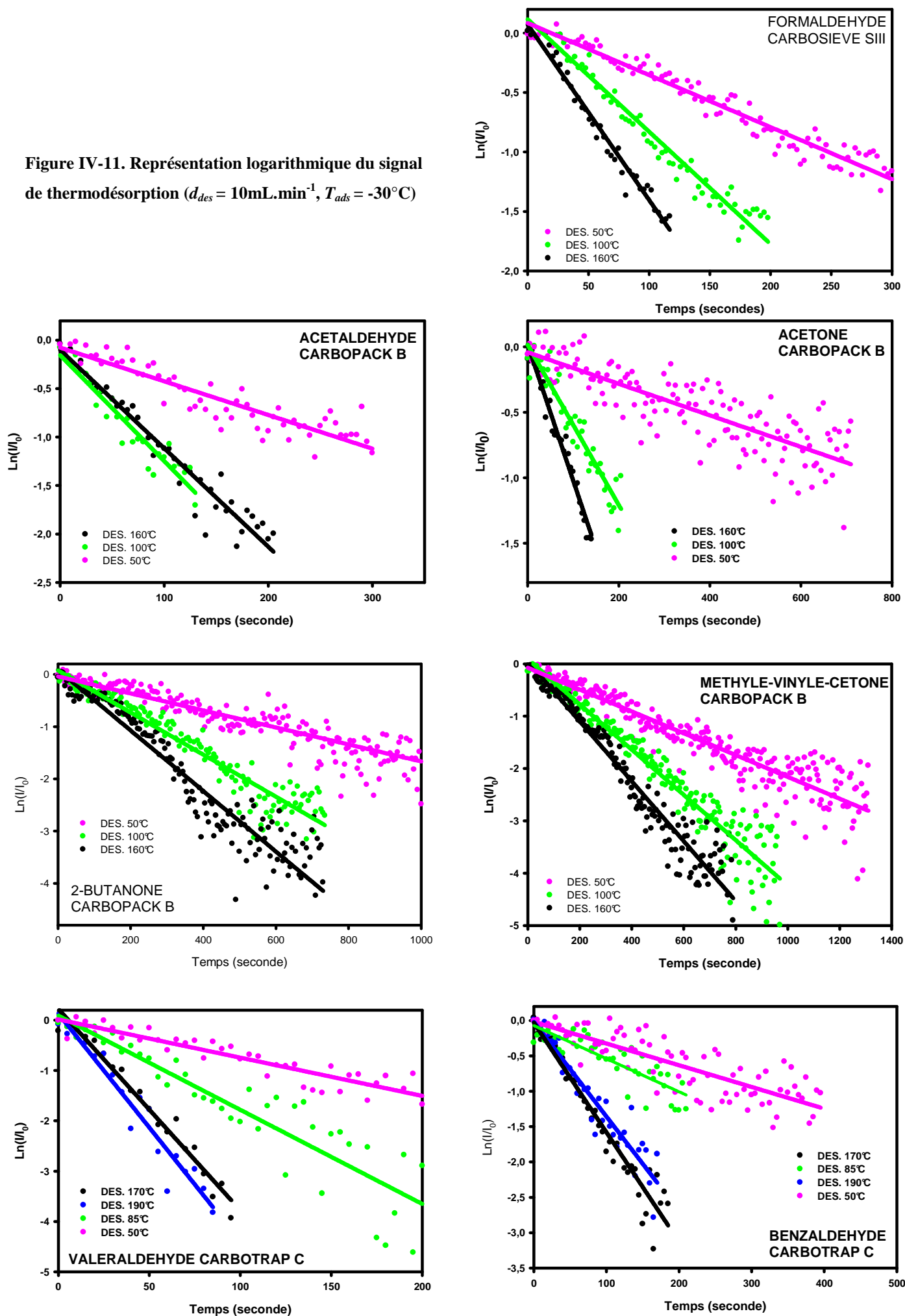
« bande » de migration dont la largeur est inversement proportionnelle à la température de thermodésorption. Ainsi, on a observé des pics larges et aplatis pour des températures de 50°C, et à l'inverse des pics plus étroits à 160°C pour l'ensemble des composés. A partir du signal du PTR-MS (figure IV-10), il est possible de déterminer la constante cinétique, k_{DES} , telle que :

$$Ln\left(\frac{I}{I_0}\right) = k_{DES} \cdot t \quad \text{(IV-9)}$$

Avec, I_0 , la valeur de la concentration en composés carbonylés au sommet du pic de désorption, I , la concentration en composés carbonylés au cours du processus de désorption, et t , le temps du processus de thermodésorption en secondes. Les résultats obtenus pour chacune des expériences de désorption sont présentés sur la figure IV-10.

On observe que les cinétiques de désorption sont d'ordre 1 pour l'ensemble des composés étudiés. Ce qui signifie qu'il y a libération des composés dans le flux gazeux par application d'une hausse brutale de température, et qu'ils migrent jusqu'à l'analyseur sans aucun phénomène de réactions chimiques parasites.

Figure IV-11. Représentation logarithmique du signal de thermodésorption ($d_{des} = 10\text{mL.min}^{-1}$, $T_{ads} = -30^{\circ}\text{C}$)



Le tableau IV-6 résume l'ensemble des constantes mesurées pour différentes températures de thermodésorption.

Tableau IV-6. Valeur des constantes cinétiques de désorption en fonction de la température (k_{DES} , s⁻¹)¹⁷

Composé	Adsorbant	k_{DES} 50°C (rsd, %)	k_{DES} 100°C (rsd, %)	k_{DES} 160°C (rsd, %)	k_{DES} 190°C (rsd, %)
Formaldéhyde	Carbosieve SIII	0,0044 (2)	0,0094 (2)	0,0148 (3) 0,0113 (3)	-
Acétaldéhyde		0,0035 (6)	0,0109 (6)	0,0102 (4) 0,0094 (4)	-
Acétone		0,0012 (6)	0,0061 (5)	0,0090 (3) 0,0083 (4)	-
2-Butanone	Carbopack B	0,0016 (3)	0,0040 (2)	0,0058 (3) 0,0055 (2)	-
Méthyle-vinyle-cétone		0,0021 (2)	0,0043 (2)	0,0057 (2) 0,0058 (2)	-
Valéraldéhyde		0,0076 (6)	0,0187 (7)	0,0400 (4) 0,0359 (5)	0,0453 (6)
Benzaldéhyde	Carbotrap C	0,0031 (6)	0,0047 (11)	0,0134 (6)	0,0155 (4)

On note que pour un même adsorbant solide, et pour une même température T_{des} , la cinétique de thermodésorption diminue lorsque le nombre d'atome de carbone augmente. Cette observation reflète le fait qu'à une température donnée l'équilibre décrit dans l'équation (IV-8) est déplacé dans le sens 1 pour les composés plus lourds ($k_{ads} > k_{des}$), et qu'il est nécessaire d'appliquer des températures plus élevées pour déplacer les équilibres dans le sens de la désorption.

On observe des cinétiques relativement rapides pour les températures voisines de 160°C et que cette cinétique diminue avec la température. A titre d'exemple, le temps de demi vie ($t_{1/2}$) pour lequel le processus de thermodésorption a permis de désorber la moitié de la quantité d'acétone piégée sur le Carbopack B est estimé à environ 10 minutes à 50°C mais est réduit à seulement 1,3 minutes à 160°C.

¹⁷ Les erreurs indiquées ici sont des erreurs statistiques pour un intervalle de confiance de 95% dérivé de l'analyse de régression linéaire des données expérimentales.

III-2. Dépendance en température de la cinétique de thermodésorption

Arrhenius (1859-1927) proposa pour rendre compte de l'influence de la température sur la constante de vitesse une loi de type exponentielle qui est purement empirique et qui s'écrit :

$$k_{DES} = A.\exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (\text{IV-10})$$

où A est une constante propre à la cinétique étudiée et E_a , l'énergie d'activation nécessaire à la réaction (J.mol^{-1}).

En traçant le logarithme de la constante de désorption, on obtient des droites, dont l'équation générale s'écrit de la manière suivante :

$$\ln(k_{DES}) = \ln(A) - \frac{E_a}{RT} \quad (\text{IV-11})$$

La figure IV-11 présente les dépendances en température obtenues pour chacun des composés carbonylés.

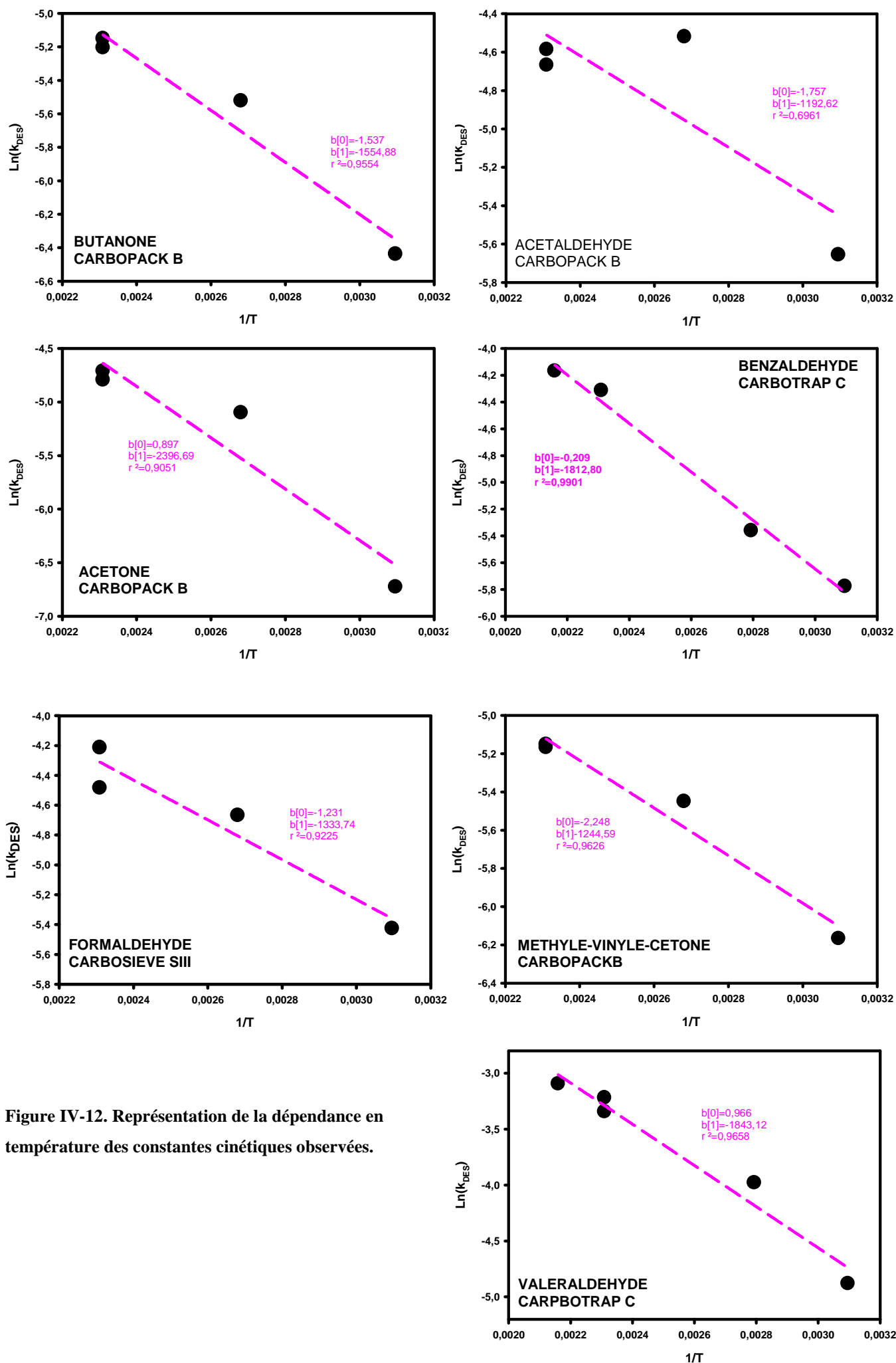


Figure IV-12. Représentation de la dépendance en température des constantes cinétiques observées.

On observe que la linéarité de la loi d'Arrhenius est respectée pour la majorité des couples adsorbant solide – composé carbonylé. Cependant un défaut de linéarité est visible pour l'acétaldéhyde sur le Carbopack B (80mg), à partir de 100°C. Lors de nos expériences, la thermodésorption se décompose en effet en deux processus physiques distincts : la thermodésorption en elle même, et le transport des composés carbonylés gazeux jusqu'à l'analyseur. Pour déterminer les cinétiques de thermodésorption il faut que les cinétiques de transport soient rapides devant les cinétiques de thermodésorption. Dans ces conditions, le mécanisme de transport est sans influence sur les cinétiques mesurées expérimentalement. Cette condition est satisfaite dans la majorité des cas rencontrés lors de nos expérimentations et nous observons une dépendance satisfaisant la loi d'Arrhenius.

Pour l'acétaldéhyde la dépendance en température s'écarte de la linéarité probablement parce qu'à haute température (plus de 100°C) les cinétiques de transport ne sont plus négligeables devant la cinétique de désorption.

On observe que les cinétiques de désorption du formaldéhyde sur le Carbosieve SIII sont plus rapides que celles de l'acétaldéhyde sur le Carbopack B. Pourtant, l'étude de la dépendance en température de la désorption du formaldéhyde n'est pas affectée par les cinétiques de transport. Ceci est directement lié à la quantité d'adsorbant placé dans le piège et à la profondeur de pénétration des composés carbonylés dans ce piège lors de l'étape de piégeage. Ces deux paramètres (quantité d'adsorbant et profondeur de pénétration) ont en effet une incidence directe sur les vitesses de transport expérimentales qui sont donc variables d'un adsorbant à l'autre.

Bilan. Pour désorber un piège dans de bonnes conditions, il est nécessaire de disposer de cinétiques de désorption aussi rapides que possible afin que toutes les molécules d'une même espèce chimique soient extraites simultanément. Pour cela, bien que des températures inférieures à 100°C soient parfois suffisantes pour obtenir des rendements quantitatifs, il est utile de travailler avec des températures de thermodésorption supérieures à 200°C. Ce dispositif permettra alors d'augmenter les cinétiques de thermodésorption et de disposer ainsi d'une stratégie d'analyse compatible avec une analyse en continu des composés carbonylés atmosphériques.

Chapitre V

**De l'adsorption sur un support solide au
préleveur automatique des composés carbonylés
atmosphériques...**

I. Introduction

L’élaboration d’un préleveur pour la mesure en continu des composés carbonylés atmosphériques (couplage direct du préleveur avec l’analyseur) nécessite non seulement de définir les efficacités de collection des composés carbonylés (chapitre précédent), mais également de prendre en considération et de minimiser les interférences éventuelles. En effet, les atmosphères échantillonnées s’écartant notablement d’une atmosphère contrôlée de laboratoire (et la stratégie de prélèvement ayant perdu son caractère sélectif envers les composés carbonylés par l’élimination de l’étape de dérivation en amont de l’analyseur), il est nécessaire de considérer la présence d’autres composés organiques volatils potentiellement présents, et/ou l’humidité relative de l’air échantillonné, et/ou la présence d’oxydants atmosphériques (ozone).

La réactivité des composés carbonylés étant fortement réduite à -30°C et le volume d’air emprisonné dans le piège étant relativement faible, il est peu probable que la présence d’ozone perturbe le prélèvement, on peut donc considérer cet artefact comme très mineur (il ne sera pas traité dans le cadre de ce travail).

En revanche, l’adsorption des composés carbonylés atmosphériques sur un support solide de type carbone graphité (Carbopack B ou Carbotrap C) ou encore sur un tamis moléculaire carboné (Carbosieve SIII) est compromise par la présence d’eau. En effet, si les deux premiers adsorbants sont souvent rapportés comme hydrophobes, le Carbosieve SIII, très adsorbant, présente l’inconvénient d’être sensible à l’humidité relative de l’air échantillonné ($\text{RH} > 50\%$) (Pollmann et al., 2006 ; Helming & Vierling, 1995 ; Beghi & Guillot, 2006). De plus, l’échantillonnage à froid (-30°C) entraîne la formation potentielle de bouchon de glace en tête du piège (entraînant alors la réduction du volume d’air échantillonné). L’eau se caractérise par une pression de vapeur saturante d’environ 35,22 Pa (SPARC online, Hilal *et al.*, 2003), ce qui signifie qu’elle peut également se piéger sur le Carbopack B à -30°C (Cf. résultats rendement d’adsorption). Différentes solutions ont été proposées dans la littérature pour réduire la présence d’eau. Helming & Vierling (1995) et Beghi & Guillot (2006) présentent les principales stratégies adoptées.

Les différentes stratégies rapportées dans la littérature sont les suivantes :

- (1) l'utilisation d'agents desséchants (K_2CO_3 , Na_2CO_3 , $CaCO_3$, $NaOH$, Na_2SO_4 , $Mg(ClO_4)_2$, P_2O_5 ...), mais cette technique induit une perte importante en composés organiques polaires.
- (2) l'utilisation de membrane Nafion (membrane échangeuse d'ions) qui induit également des pertes de composés organiques polaires.
- (3) un procédé de « purge sèche » qui se caractérise par le balayage du piège par un air sec. Ce procédé induit une perte des composés les plus légers, et l'apport non négligeable de contaminants (air sec jamais vraiment propre)
- (4) le chauffage du piège afin d'éviter l'adsorption de l'eau (procédé qui va à l'encontre de notre étude, puisqu'il interdit le prélèvement des composés les plus volatils)
- (5) le passage de l'échantillon au travers d'un piège cryogénique, en amont de l'adsorbant solide qui permet de « glacer » l'eau. Ce procédé entraîne la perte des composés par condensation dans le piège qui retient H_2O .

La somme de toutes ces techniques induit la réduction de l'eau en amont du piégeage, mais entraîne systématiquement une perte en composés carbonylés (solubles, volatils ou moins volatils). Basés sur les travaux antérieurs de Leibrock & Slemr (1997), la solution retenue pour notre étude consiste à éliminer l'eau du système échantillon non pas en amont du piège mais en aval de ce dernier, par chromatographie. Le dispositif présenté par Leibrock & Slemr (1997) met en jeu une chromatographie à deux dimensions (GC2D) qui permet de séparer l'eau de la fraction organique. Par cette procédure, l'échantillon atmosphérique est recueilli sur un premier piège froid avant d'être fractionné par chromatographie. La fraction correspondant aux molécules d'intérêts est alors refocalisée sur un second piège froid, qui sera à son tour thermodésorbé pour son analyse en GC. La colonne - que l'on va qualifier de colonne « préparative » dans la suite de ce chapitre – est une colonne capillaire de type Carbowax CP Wax 52CB (10m x 0,53mm x 2,0 μ m).

Cette méthodologie permet de plus d'isoler la fraction des composés carbonylés des autres COV qui peuvent s'adsorber sur les différents supports solides à $-30^\circ C$ et perturber les analyses. Pollmann et al. (2006) ont évalué que le Carbosieve SIII (expériences réalisées à $-30^\circ C$) pouvait retenir efficacement ($\eta = 90\%$) par exemple des composés comme l'éthane ($P_{vap-30^\circ C} = 1\,220\,000\text{ Pa}$), l'éthène ($P_{vap-30^\circ C} = 2\,400\,000\text{ Pa}$) et le propène ($P_{vap-30^\circ C} = 204\,000\text{ Pa}$) tandis que le Carbotrap (équivalent au Carbopack B, expériences réalisées à $-10^\circ C$)

pouvait lui retenir des composés plus lourds comme le 2,2- et 2,3-diméthylbutane ($P_{vap-10^{\circ}C} = 14\,100\text{ Pa}$ et $7\,930\text{ Pa}$ respectivement) et 2-méthylpentane ($P_{vap-10^{\circ}C} = 7\,720\text{ Pa}$).

Afin de vérifier l'efficacité de cette méthode pour éliminer l'eau de l'échantillon recueilli, une colonne chromatographique, de type HP Innowax, aux propriétés proches de celle décrite par Leibrock & Slemr (1997) a été testée au laboratoire. Les expériences réalisées ont permis d'évaluer la capacité de la séparation chromatographique à isoler l'eau des composés carbonylés d'intérêts atmosphériques, ainsi que sa capacité à répondre à des exigences de rapidité de séparation pour l'élimination de H_2O . Cette étape devient en effet, une étape supplémentaire dans le processus de restitution de l'échantillon entre le préleveur et l'analyseur, elle doit se réaliser sur un pas de temps relativement court (inférieur à quelques minutes) afin de garantir une analyse en continu de l'échantillon recueilli.

II. Evaluation de la séparation chromatographique entre l'eau et les composés carbonylés

II-1. Temps de rétention de l'eau

La première étape d'observation a été de caractériser le temps de rétention de l'eau sur la colonne sélectionnée (HP Innowax, 15 m x 0,25 mm x 0,5 μ m), à partir d'une analyse en chromatographie gazeuse couplée à un spectromètre de masse. La difficulté majeure pour cette étude a été d'intégrer de l'eau dans un système analytique (GC/MS) peu disposé à en recevoir. A l'aide d'une seringue SPME, nous avons donc injecté en quantité restreinte un mélange d'eau et de composés carbonylés dans la GC-MS. Ce test a permis d'évaluer le temps de rétention de l'eau par rapport aux composés carbonylés sans endommager le filament du spectromètre de masse. Le tableau V-1 présente les conditions analytiques utilisées pour ce travail.

Tableau V-1. Conditions analytiques utilisées pour observer la séparation des composés carbonylés sur la colonne HP Innowax

Instrument:

Chromatographe en phase gazeuse Themofinnigan Trace GC 2000 couplé à un spectromètre de masse Polaris Q

Injection :

Injection par SPME (Carbowax-divinylbenzène, 65 μ m) ou $V_{inj} = 20\mu$ L (cas d'une injection par seringue)

Température injecteur 250°C (180°C dans le cas du formaldéhyde)

Split : 1/10 (cas d'une injection par seringue)

Gaz vecteur :

Hélium, qualité 4.5

Débit : 1 mL.min⁻¹

Colonne :

HP Innowax, 15 m x 0,25 mm x 0,5 μ m

Gradient d'élution: 40°C (35°C dans le cas du formaldéhyde) pendant 5 min, suivi d'une rampe de température à 10°C.min⁻¹ jusqu'à 200°C (maintenu pendant 7 min).

Paramètres de l'analyseur :

Température de la ligne de transfert : 200°C

Ionisation par impact électronique (EI, 70 eV)

Température de la trappe d'ions : 200°C

Balayage des ions par Total Ion Monitoring (TIC) ou Single Ion Monitoring (SIM)

La liste des composés carbonylés étudiés a été entendue à l'ensemble des composés carbonylés atmosphériques d'intérêt atmosphériques (i.e. les plus abondant et les plus représentatifs des atmosphères échantillonnées). Le tableau V-2 présente l'ensemble des résultats (temps de rétention, t_R) pour l'ensemble de ces composés.

Tableau V-2. Synthèse des temps de rétention observés sur une colonne HP Innowax

Composés carbonylés	$t_R(\text{min})$	Composés carbonylés	$t_R(\text{min})$	Composés carbonylés	$t_R(\text{min})$
Formaldéhyde	0,48	Butyraldéhyde	1,05	Valéraldéhyde	2,02
Acétaldéhyde	0,55	Méthacroléine	1,11	Crotonaldéhyde	3,01
Propionaldéhyde	0,68	2-Butanone	1,20	Méthylglyoxal	11,85
Acétone	0,77	Méthyle-vinyle-cétone	1,66	Benzaldéhyde	12,54
Acroléine	0,90	2- et 3-Pentanone	1,95	Glyoxal	17,00

Les expériences ont été réalisées à partir de solution aqueuses de composés carbonylés en mélange, ces derniers étant adsorbés sur la phase stationnaire en Carbowax-divinylbenzne de la seringue SPME, thermodésorbés dans l'injecteur du GC/MS et séparés sur la colonne HP Innowax. Un exemple de chromatogramme obtenu est présenté en figure V-1.

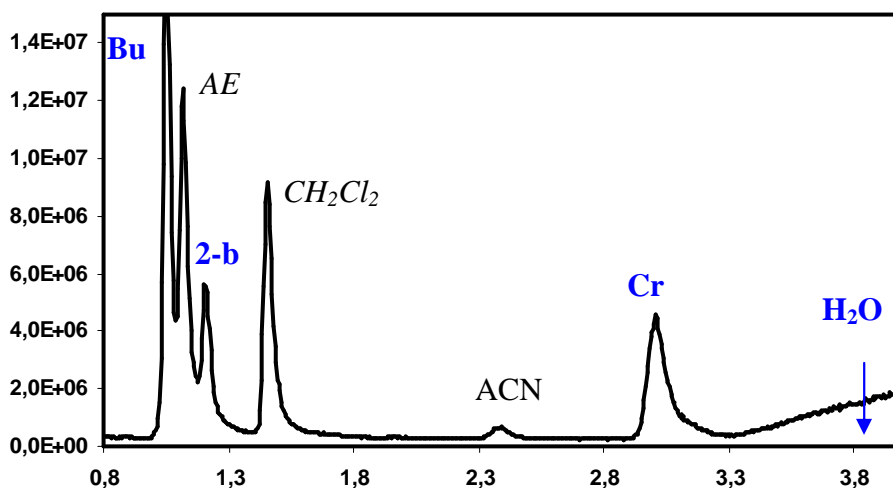


Figure V-1. Séparation des composés carbonylés sur une colonne de type HP Innowax¹⁸ (Bu = butyraldéhyde ; AE = acétate d'éthyle ; 2- = 2-butanone ; CH₂Cl₂ = dichlorométhane ; ACN = acétonitrile ; Cr = crotonaldéhyde)

¹⁸ Le chromatogramme présenté ici à titre d'exemple est un chromatogramme issu d'une solution contenant en plus des composés carbonylés (butyraldéhyde, 2-butanone et crotonaldéhyde) différents solvants. Cette expérience a été réalisée afin de connaître le temps de rétention des différents solvants en vue d'une analyse par injection d'une solution liquide de composés carbonylés – à la place d'une injection par seringue SPME

Dans cette étude, il n'a pas été question d'optimiser la résolution chromatographique entre chacun des composés carbonylés, mais de déterminer une séparation entre la fraction contenant les composés carbonylés et celle contenant l'eau. A partir des infos recueillies, on observe deux fractions distinctes de composés carbonylés : la première qui regroupe les composés volatils (du formaldéhyde ($t_R = 0,48\text{min}$) au crotonaldéhyde ($t_R = 3\text{ min}$)) et la seconde comprenant le méthylglyoxal ($t_R = 11,85\text{min}$), le benzaldéhyde ($t_R = 12,54\text{ min}$) et le glyoxal ($t_R = 17\text{min}$) largement retenus par la colonne chromatographique polaire. L'eau se caractérise par un temps de rétention « intéressant » car au milieu de ces deux fractions avec la méthode analytique employée. Ceci suppose qu'il serait possible, à l'aide d'une automatisation du dispositif, d'éliminer cette fraction contenant l'eau de l'échantillon recueilli, et ainsi de pouvoir isoler l'ensemble des composés carbonylés en vue de leur analyse.

Afin de compléter ce travail, il serait nécessaire de travailler avec une atmosphère réelle, présentant d'autres composés organiques volatils (qui peuvent se retrouver emprisonner sur le piège maintenu à -30°C , afin d'optimiser le fractionnement de l'échantillon, en isolant la fraction contenant les composés carbonylés de tout autre composé, et de redonner un caractère spécifique à cette stratégie.

II-2. Influence des paramètres de température et de débit sur la durée de la séparation

Les conditions d'analyse utilisées précédemment induisent une « préparation » d'échantillon qui nécessite environ 20 minutes dans les conditions appliquées ($d_{\text{gaz vecteur}} = 1\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, gradient de température de 35°C à 200°C). Cependant, cette étape supplémentaire ne doit pas limiter la perspective d'une analyse en continu (i.e. une mesure toutes les 30-60minutes). De plus, le débit employé au cours de ces expériences ($d_{\text{gaz vecteur}} = 1\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$) est incompatible avec un balayage extrêmement rapide du piège pendant l'étape de restitution des composés ($d_{\text{des}} = 10\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$).

Une étude supplémentaire a donc été menée afin d'observer le comportement de la colonne « préparative » en condition de température isocratique (T compris entre 45°C et 90°C) et à des débits de gaz vecteurs différents (de 2 à $8\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$) afin d'optimiser ce temps de passage

au travers de la colonne. Pour ce faire, il a fallu disposer d'un montage expérimental particulier simulant au plus près les conditions de terrain. Le montage expérimental est présenté en figure V-2.

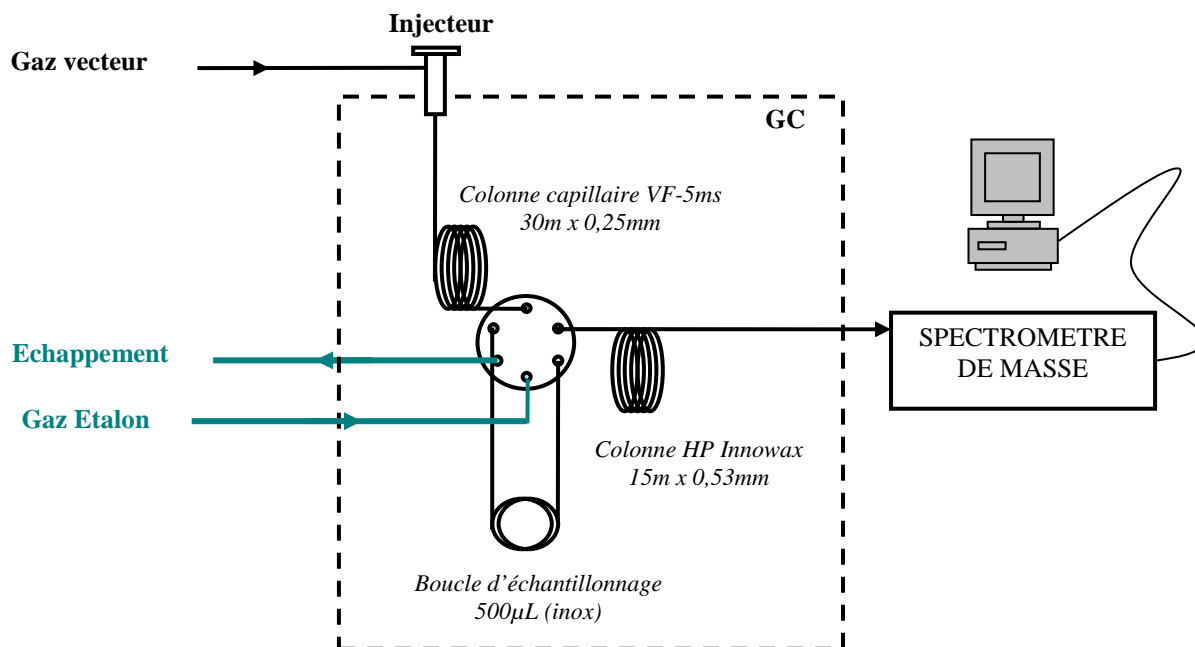


Figure V-2. Schéma du montage réalisé pour étudier le temps de rétention du benzaldéhyde sur une colonne HP Innnowax en fonction du débit du gaz vecteur et de la température de la colonne¹⁹

La colonne chromatographique a été remplacée par une colonne de diamètre interne plus important (D.I. = 0,53 mm) et le chromatographe a été également modifié pour permettre le passage dans la colonne d'un débit de gaz supérieur à 1 mL.min⁻¹. Cependant, un débit maximal de 8mL.min⁻¹ n'a pu être testé en raison des limitations du dispositif expérimental. Un nouveau montage expérimental a été réalisé au laboratoire pour coupler le spectromètre de masse à la colonne « préparative ». Le benzaldéhyde a été choisi comme composé-témoin pour ces expériences en raison de son plus grand temps de rétention observé sur la colonne (le méthylglyoxal et le glyoxal étant plus délicats à manipuler).

¹⁹ La colonne HP Innnowax ne créant pas de perte de charge suffisante, il a été nécessaire d'introduire la colonne capillaire VF-5ms afin de garantir le bon fonctionnement du module de gestion des débits du chromatographe.

L'injection du composé gazeux dans la colonne chromatographique a été réalisée à l'aide d'une boucle d'échantillonnage en inox ($V = 500\mu\text{L}$) afin de simuler les conditions réelles d'utilisation de la colonne (injection rapide d'un « grand » volume d'échantillon). Le tableau V-3 résume les conditions analytiques utilisées au cours de cette expérience. Les résultats sont présentés sur les figures V-3 et V-4 suivantes.

Tableau V-3. Conditions analytiques utilisées pour observer la variation du temps de rétention du benzaldéhyde sur une colonne HP Innnowax à différentes températures et débits

Instrument:
Chromatographe en phase gazeuse couplé à un Spectromètre de masse (Varian 2100)
Injection :
Injection à l'aide d'une boucle d'échantillonnage pour gaz ($V_{inj}=500\mu\text{L}$)
Température boucle : Température du four du chromatographe (de 45°C à 90°C)
Gaz vecteur :
Hélium, qualité 4.5
Débit : variable (de 2 à 8mL.min ⁻¹)
Colonne :
HP Innnowax, 15m x 0,53mm x 0,1μm
Température d'élution (mode isocratique) variable (de 45°C à 90°C)
Paramètres de l'analyseur :
Température de la ligne de transfert : 250°C
Ionisation par impact électronique (EI, 70eV)
Température de la trappe d'ions : 150°C (manifold maintenu à 80°C)
Balayage des ions par Total Ion Monitoring (TIC)

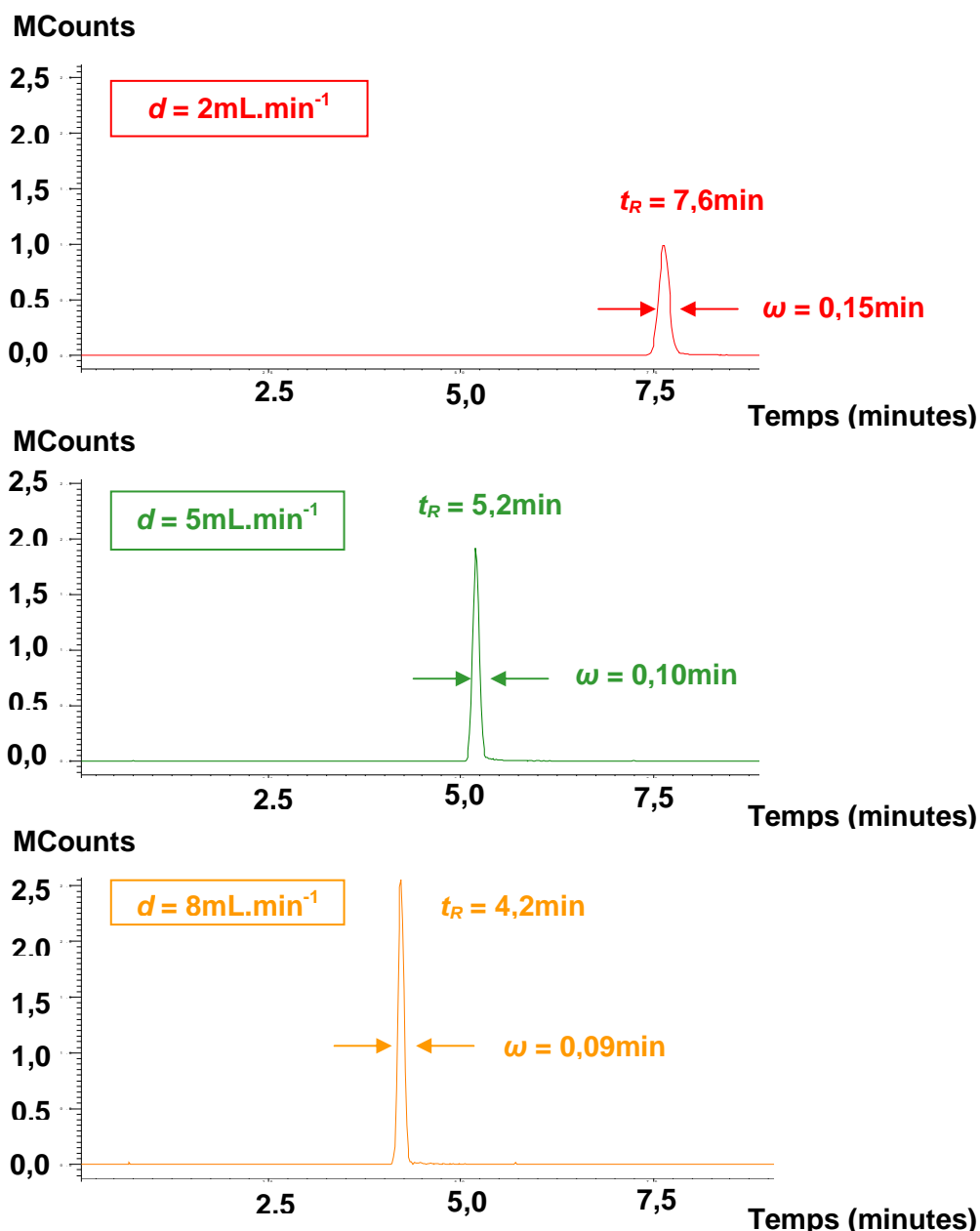


Figure V-3: Chromatogrammes obtenus pour différents débits de gaz vecteur dans la colonne, avec $T_{\text{fourGC}} = 90^\circ \text{C}$ (benzaldéhyde)

On observe que la colonne supporte les conditions de débit appliquées : il n'y a aucune dégradation du signal du benzaldéhyde quel que soit le débit appliqué entre 2 et $8 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ (le pic chromatographique reste sous forme parfaitement gaussienne). Cependant, il est nécessaire de conserver un débit supérieur à $2 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ pour garantir un temps de rétention inférieur à 10 minutes pour cette étape dite de préparation d'échantillon.

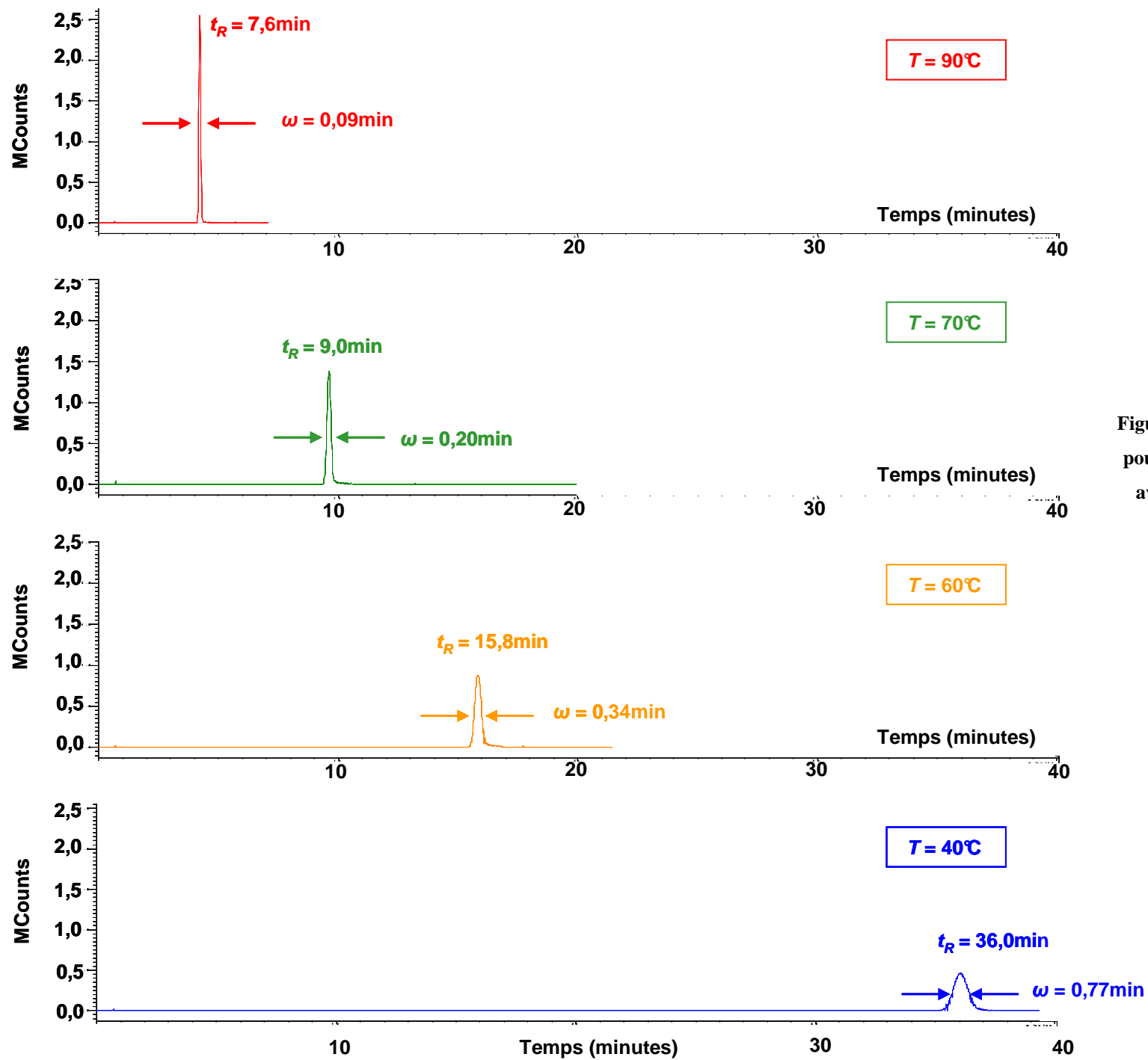


Figure V-4: Chromatogrammes obtenus pour différentes températures du four, avec $d_{col}=8\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ (benzaldéhyde)

On observe par ailleurs (figure V-4 suivante), que la colonne « préparative » doit être maintenue à une température d'au moins 70°C afin que la durée du passage au travers de cette colonne n'excède pas 10 minutes (pour un débit de l'ordre de 8 mL.min⁻¹).

A l'aide de ces résultats préliminaires, il faudrait maintenant affiner les conditions analytiques et étudier notamment les temps de rétention de l'eau et des différents composés carbonylés. Ce travail n'a pas pu être réalisé dans le cadre de ce travail de thèse. Toutefois, les résultats préliminaires présentés ici attestent de la faisabilité de la séparation entre l'eau et les composés carbonylés et proposent les premières orientations pour ce travail de développement analytique.

Disposant d'un système susceptible d'éliminer toute interférence à l'eau (piègeage des composés carbonylés sur un adsorbant solide et passage au travers d'une colonne dite « préparative » afin d'isoler les composés d'intérêt de l'eau), il serait envisageable d'utiliser ce dispositif afin de connaître le comportement des adsorbants solides en présence d'une atmosphère réelle (atmosphère contenant d'autres composés carbonylés, et contenant une humidité relative variable), ainsi terminer de caractériser ces adsorbants pour la mesure des composés carbonylés atmosphériques. Malheureusement, ces expériences n'ont pas encore été réalisées à l'écriture de ce manuscrit, mais constituent une perspective encourageante de ce travail de thèse.

Conclusion Générale

Depuis de nombreuses années, la mesure de composés carbonylés constitue un véritable défi pour les scientifiques. Appartenant à la grande famille des composés organiques volatils (COV), ils sont omniprésents dans l'atmosphère et participent largement à la photochimie atmosphérique. Pour améliorer nos connaissances (cadastre d'émissions, modèles de réactivité atmosphérique) et évaluer l'impact sanitaire des composés carbonylés atmosphériques, il est nécessaire de disposer d'outils d'analyse permettant le suivi en continu des concentrations. Dans ce contexte, ce travail s'est focalisé sur l'évaluation des performances des différentes stratégies disponibles d'analyse afin de répondre à ce besoin.

La procédure de prélèvement initialement choisie consiste à dissoudre les composés carbonylés gazeux dans une phase liquide et à les dériver chimiquement au fur et à mesure de leur dissolution. Les échantillons obtenus sont alors analysés par chromatographie en phase liquide (LC). Le rôle du réactif de dérivation est non seulement de stabiliser les composés piégés mais également d'améliorer les rendements de piégeage en évitant la saturation de la solution de prélèvement. Le verrou technologique à dépasser concerne la recherche d'un compromis entre la durée des prélèvements (moins d'une heure) et l'efficacité du piégeage. Les travaux entrepris dans le cadre de ce projet ont permis de mieux cerner les performances de cette technique de prélèvement et de développer un modèle mathématique permettant une comparaison rapide des collecteurs et de leurs conditions d'utilisations (débit, volume et nature de la solution, nature du réactif...). Malgré les résultats très intéressants qui ont été obtenus, aucun couple « préleveur – réactif de dérivation » testés ne permet de développer l'analyseur de terrain initialement prévu (cinétiques trop lentes, coût trop élevé des réactifs de dérivation, problème de gestion des déchets organiques toxiques...).

Dans un second temps, il a été envisager d'adapter la technique de prélèvement par adsorption des composés sur un support solide couplé à une analyse par chromatographie en phase gazeuse (adsorption-thermodésorption) pour la mesure des composés carbonylés. Cette technique est couramment employée pour la mesure de nombreux COV non oxygénés. Le défi a été d'appliquer cette stratégie à des composés oxygénés très volatils.

Les conditions de prélèvement (nature de l'adsorbant (Carbotrap C, Carbopack B ou Carbosieve SIII), températures d'adsorption et de thermodésorption) ont été expérimentalement définies pour 7 composés carbonylés (formaldéhyde, acétaldéhyde, acétone, 2-butanone, méthyl-vinyle-cétone, valéraldéhyde et benzaldéhyde). Ces tests ont été

réalisés dans des conditions contrôlées de laboratoire. Le dispositif expérimental développé était composé de cartouches contenant les différents adsorbants sélectionnés, d'un analyseur (PTR-MS) couplée à un dispositif de génération des composés carbonylés en phase gazeuse (gaz étalon). Ce dispositif a permis d'étudier les rendements de piégeage des composés carbonylés en fonction de la température d'adsorption ($-30^{\circ}\text{C} < T_{ads} < +36^{\circ}\text{C}$) et de la température de désorption ($+50^{\circ}\text{C} < T_{des} < +190^{\circ}\text{C}$). Les résultats, en accord avec la littérature, indiquent qu'il est nécessaire d'employer une cartouche remplie des trois adsorbants solides afin de collecter efficacement l'ensemble des composés carbonylés (large gamme de volatilité) : le carpotrap C retenant les composés les plus lourds (valéraldéhyde et benzaldéhyde), le carbopack B retenant les composé sintermédiaire (acétaldéhyde, acétone, 2-butanone et méthyle-vinyle-cétone), et le carbosieve SIII retenant les composés les plus volatils (formaldéhyde). Une température d'adsorption minimale de -30°C semble suffisante pour piéger efficacement l'ensemble des composés étudiés ; tandis qu'il est nécessaire d'appliquer une température supérieure à 200°C afin de garantir une désorption complète des composés carbonylés (rendement de thermodesorption supérieur à 95%), et assurer une cinétique de thermodesorption extrêmement rapide de sorte que l'ensemble des composés soient extraits du piège en simultané (meilleur introduction dans l'instrument d'analyse).

Une méthodologie originale a été également intégrée au dispositif de prélèvement précédemment décrit afin d'éliminer les artéfacts majeurs de cette technique de prélèvement. En effet, si les artéfacts de réactivité semblent être réduits à -30°C , il reste cependant la possible coadsorption d'un certain nombre d'autres composés organiques volatils et notamment l'adsorption possible d'eau (risque de formation de glace dans le piège, induisant des pertes d'efficacité du prélèvement, et interférence analytique). La procédure proposée inclue alors :

- (1) un piégeage à froid (-30°C) permettant de limiter les réactions avec les co-polluants de l'atmosphère et une meilleure stabilisation des composés carbonylés,
- (2) une pré-séparation chromatographique permettant l'élimination de l'eau présente dans les échantillons et susceptible de parasiter l'analyse en GC/MS.
- (3) une refocalisation de la fraction organique comprenant exclusivement les composés carbonylés (élimination des composés organiques volatils éventuellement co-adsorbés).

Au cours de ce travail, la spectrométrie de masse s'est révélée être un excellent outil d'analyse pour la mesure des composés carbonylés de faible masse moléculaire. Le

chromatographe en phase gazeuse couplé à la spectrométrie de masse (GC/MS) associé au prélèvement par adsorption sur un support solide semble offrir les meilleures application pour ce projet. Ce dispositif permet en effet une séparation des composés après prélèvement (identification et quantification de chacun des composés carbonylés de manière individuelle) et les limites de détection rapportées dans la littérature sont en adéquation avec les concentrations rencontrées dans l'atmosphère (Limites de détection de l'ordre de 16-31 pptv pour 1 litre d'échantillon d'air analysé par GC/MS, Leibrock & Slemr, 1997). Enfin, les pas de temps relativement courts nécessaire à l'enrichissement des pièges, laisse envisager une possible mesure en continu dans des atmosphères urbaines et péri-urbaines.

A l'heure actuelle, ce projet très encourageant dans ces perspectives est encore en développement. Un partenaire industriel s'est proposé pour la réalisation d'un prototype de l'instrument (les plans détaillés du dit-prototype sont déjà établis à l'heure actuelle, mais n'ont pas été présentés dans le cadre de ce travail car soumis à une close de confidentialité). Ce dernier permettra d'optimiser les paramètres de prélèvement des composés carbonylés et de définir une méthode d'analyse de routine des composés carbonylés atmosphériques (tests en atmosphères réelles, mise au point des conditions d'analyse par GC/MS (gradient de température, choix de la colonne chromatographique, optimisation des limites de détection...)).

Bibliographie

- Andersson G.** Hallgren C., Levin J., Nilsson C., 1981. Solid chemosorbent for sampling sub-ppm levels of acrolein and glutaraldehyde in air. *Chemosphere*, 10, 275-280.
- Andersson G.**, Anderson K., Nilsson C., Levin J., 1979. Chemosorption of formaldehyde on amberlite XAD-2 coated with 2,4-dinitrophenylhydrazine. *Chemosphere*, 10, 823-827.
- Arlander D.W.**, Brüning D., Schmidt U., Ehhalt D.H., 1995. The tropospheric distribution of formaldehyde during TROPOZ II. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 22, 251-268.
- Arnst R.R.**, Tejada S.B., 1989. 2,4-Dinitrophenylhydrazine-coated silica gel cartridge method for determination of formaldehyde in air: Identification of an ozone interference. *Environmental Science and Technology*, 23, 1428-1430.
- Atkinson R.**, Arey, J. 2003. Gas-phase tropospheric chemistry of organic compounds: a review. *Atmospheric Environment*, 37 supplement N°2, S197-S219.
- Atkinson R.**, Arey J., 2003. Atmospheric degradation of volatile organic compounds. *Chemical Reviews* 103, 4605-4638.
- Baèz A.**, Padilla H., García R., del Carmen Torres Ma., Rosas I., Belmont R., 2003. Carbonyl levels in indoor and outdoor air in Mexico City and Xalapa, Mexico. *The Science of the Total Environment*, 302, 211-226.
- Baèz A.P.**, Belmont R., Padilla H., 1995. Measurements of formaldehyde and acetaldehyde in the atmosphere of Mexico city. *Environmental Pollution*, 89 (2) 163-167.
- Bakeas E.B.**, Argyris D.I., Siskos P.A., 2003. Carbonyl compounds in the urban environment of Athens, Greece. *Chemosphere*, 52, 805-813.
- Beghi S.**, Guilot J.M., 2006. Sample water removal method in volatile organic compound analysis based on diffusion through poly(vinyl fluoride) film. *Journal of chromatography A*, 1127, 1-5.
- Berg, S.**, Jonsson A., 1984. Two-dimensional gas chromatography for determination of volatile compounds in ambient air. RC & CC, *Journal of High Resolution Chromatography and Chromatography Communications* 7, 687-695.
- Bertoni G.** & Tapa R., 1996. Improvement in breakthrough volume evaluation methods for light adsorbent traps employed for volatile organic compounds determination at atmospheric concentration levels. *Journal of Chromatography A*, 767, 153-161.
- Binding N.**, Kläning H., Karst U., Pötter W., Czeschinski P.A., Witting U., 1998. Analytical reliability of carbonyl compound determination using 1,5-dansylhydrazine-derivatization. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, 362, 270-273.
- Boturyn D.**, Boudali A., Constant J.F., Defrancq E., Lhomme J., 1997. Synthesis of fluorescent probes for the detection of abasic sites in DNA. *Tetrahedron*, 53 (15), 5485-5492.

- Bowyer J.R.**, Pleil J.D., 1995. Supercritical fluid extraction as a mean of cleaning and desorbing common air sampling sorbents. *Chemosphere*, 31, 2905-2918.
- Brancaleoni E.**, Scovaventi M, Frattoni M., Mabilia R., Ciccioli P., Novel family of multi-layer cartridges filled with a new carbon adsorbent for the quantitative determination of volatile organic compounds in the atmosphere. *Journal of chromatography A*, 845, 317-328.
- Buhr K.**, Van Ruth S., Delahunty C., 2002. Analysis of volatile flavour compounds by proton transfer reaction-mass spectrometry: Fragmentation patterns and discrimination between isobaric and isometric compounds. *International journal of Mass Spectrometry*, 221, 1-7.)
- Büldt A.**, Karst U., 1997. 1-Methyl-1-(2,4-dinitrophenyl)hydrazine as a new reagent for the HPLC determination of aldehydes. *Analytical Chemistry*, 69, 3617-3622.
- Camel V.**, Caude M., 1995. Trace enrichment method for the determination of organic pollutants in ambient air. *Journal of Chromatography A*, 710, 3-19.
- Cao X. L.**, Hewitt C.N., 1994. Study of the degradation by ozone of adsorbents and of hydrocarbons adsorbed during the passive sampling of air. *Environmental Science and Technology*, 28, 757-762.
- Cardin D.**, Robinson T., 2002. Formaldehyde and VOC's indoor air quality determination by GCMS – Application note 101 Entech Instruments, Inc., 32-34.
- Carlier P.**, Hannachi H., Mouvier G., 1986. The chemistry of carbonyl compounds in the atmosphere – a review. *Atmospheric Environment*, 20, 11, 2079-2099.
- Cecinato A.**, Di Palo V., Mabilia R., Possanzini M., 2001. Pentafluorophenylhydrazine as a coating reagent for the HRGC-MS determination of semi-volatils carbonyl compounds in air. *Chromatographia*, 54, 263-269.
- Cerquiera M.A.**, Pio C.A., Gomes P.A., Matos J.S., Nunes T.V., 2003. Volatile organic compounds in rural atmospheres of central Portugal. *The Science of the Total Environment*, 313, 49-60
- Ciccioli P.**, Draisci R., Cecinato A., Liberti A., 1987. Sampling of aldehydes and carbonyl compounds in air and their determination by liquid chromatographic techniques. *Physico-chemical behaviour of atmospheric pollutants*, proc. Fourth Eur. Symp. 1986. Angeletti G. and Restelli G., p 133-141.
- Clarisse B.**, Laurent A.M., Seta N., La Moullec Y., El Hasnaoui A., Momas I., 2003. Indoor aldehydes : measurement of contamination levels and identification of their determinants in Paris dwellings. *Environmental Research*, 92, 245-253.
- Cofer W.R. III**, Edahl R.A. Jr, 1986. A new technique for collection, concentration and determination of gaseous tropospheric formaldehyde. *Atmospheric Environment*, 20 (5), 979-984.

- Cofer W.R.**, Collins V.G., Talbot R.W., 1985. Improved aqueous scrubber for collection of soluble atmospheric trace gases. *Environmental Science and Technology*, 19, 557-560.
- Cozic R.**, 2004. Développement d'un analyseur de gaz transportable : couplage thermodéorbeur/micro-chromatographe/spectromètre de masse (m-TD/m-GC/SM) – Application à l'analyse en ligne des composés organiques volatils à l'état de trace. Rapport de thèse de l'Université Claude Bernard – Lyon 1, France. 156 pp.
- Dasgupta P.K.**, Dong S., Hwang H., Yang H.C., Genfa Z., 1988. Continuous liquid phase fluorometry coupled to a diffusion scrubber for the real-time determination of atmospheric formaldehyde, hydrogen peroxide and sulfur dioxide. *Atmospheric Environment*, 22, 5, 949-963.
- De Gouw J.**, Warneke C., Karl T., Eerdekens G., Van der Veen C., Fall R., 2003. Sensitivity and specificity of atmospheric trace gas detection by proton-transfer-reaction mass spectrometry. *International Journal of Mass Spectrometry*, 223-224, 365-382.
- De Gouw, J.**, Warneke C., 2007. Measurement of volatile organic compounds in the earth's atmosphere using proton-transfer-reaction mass spectrometry. *Mass Spectrometry Reviews*, 26, 223-257.
- Denis I.**, Locoge N., Galloo J.C., Delpechin L., Leonardis T., 2000. Etude de la mise au point de la mesure des COV oxygénés. Rapport de l'Ecole des Mines de Douai, département chimie et environnement, pp. 127.
- Desauziers V.**, 2004. Traceability of pollutant measurements for ambient air monitoring. *Trends in Analytical Chemistry*, 23 (3), 252-260.
- Destailats H.**, Charles M.J., 2002. Henry's law constants of carbonyl-pentafluorobenzyl hydroxylamine (PFBHA) derivatives in aqueous solution. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 47, 1481-1487.
- Dettmer K.**, Bittner Th., Engewald W., 2001. Adsorptive enrichment and thermal desorption of low-boiling oxygenated compounds – Possibilities and limitations. *Chromatographia*, 53, S-322-S-326.
- Dincer F.**, Odabasi M., Muezzinoglu A., 2006. Chemical characterization of odorous gases at landfill site by gas chromatography-mass spectrometry. *Journal of chromatography A*, 1122, 222-229.
- Dong J.-Z.**, Moldoveanu S. C., 2004. Gas chromatography-mass spectrometry of carbonyl compounds in cigarette mainstream smoke after derivatization with 2,4-dinitrophenylhydrazine. *Journal of Chromatography A*, 1027, 25-35.
- Druzik C.M.**, Grosjean D., Van Neste A., Parmar S.S., 1990. Sampling of atmospheric carbonyls with small DNPH-coated C₁₈ cartridges and liquid chromatography analysis with diode array detection. *International Journal of Environmental and Analytical Chemistry*, 38, 495-512.
- Ferrari C.P.**, Durand-Jolibois R., Carlier P., Jacob V., Roche A., Foster P., Fresnet P., 1999. Comparison between two carbonyl measurement methods in the atmosphere. *Analisis*, 27, 45-53.

- Finlayson-Pitts B.J.**, Pitts J.N., Jr., 2000. Chemistry of the upper and lower atmosphere: theory, experiments, and applications, Academic Press, 969p.
- François S.**, 2004. Etude du comportement atmosphérique des hydroperoxydes et des composés carbonylés : développement instrumental et études de terrain. Rapport de thèse de l'Université de Provence – Aix-Marseille I, France, 314 pp.
- François S.**, Perraud V., Pflieger M., Monod A., Wortham H., 2005. Comparative study of glass tube and mist chamber sampling techniques for the analysis of gaseous carbonyl compounds. *Atmospheric Environment*, 39, 6642-6653.
- François S.**, Sowka I., Monod A., Temime-Roussel B., Laugier J.M., Wortham H., 2005. Development of an online analyzer of atmospheric H₂O₂ and several organic hydroperoxides for field campaigns. *Atmospheric Research*, 74 (1-4), 525-545.
- Fung K.**, Grosjean D., 1981. Determination of nanogram amount of carbonyls as 2,4-dinitrophenylhydrazone, by high-performances liquid chromatography. *Analytical Chemistry*, 53, 168-171.
- Garcia-Alonso S.**, Perez-Pastor R.M., 1998. Use of C18 and silica gel coated Sep-Pack cartridges for the determination of carbonyls in air by liquid chromatography. *Analytica Chimica Acta*, 367 (1-3), 93-99.
- Glaze W.H.**, Koga M., Cancilla D., 1989. Ozonation by products., 2. Improvement of an aqueous-phase derivatization method for the detection of formaldehyde and other carbonyl compounds formed by the ozonation of drinking water. *Environmental Science and Technology*, 23, 838-847.
- Grawlowski J.**, Gierczak T., Ježo A., Niedzielski J., 1999. Desorption of water vapour in the solid sorbent used for the sampling of volatile organic compounds. *The Analyst*, 124, 1553(1558).
- Grimaldi F.**, Botti P., Bouthiba M., Gouezo F., Viala A., 1996. Etude de la pollution de l'air par les composés carbonylés à l'intérieur de différents locaux. *Pollution atmosphérique*. 57-67.
- Grömping A.H.J.**, Cammann K., 1993. Development and comparison of different fluorimetric HPLC-method with standard methods for the determination of formaldehyde in the atmosphere. *Chromatographia*, 35 (3/4), 142 - 148
- Grosjean D.**, Fung K., 1982. Collection efficiencies of cartridges and microimpingers for sampling of aldehydes in air as 2,4-dinitrophenylhydrazones. *Analytical Chemistry*. 54, 1221-1224.
- Grosjean D.**, Grosjean E., Moreira L.F.R., 2002. Speciated ambient carbonyls in Rio de Janeiro, Brazil. *Environmental Science and Technology*, 36, 1389-1395.
- Grosjean E.**, Green P.G., Grosjean, D., 1999. Liquid chromatography analysis of carbonyl (2,4-Dinitrophenyl)hydrazones with detection by diode array ultraviolet spectroscopy and by atmospheric pressure negative chemical ionization mass spectrometry. *Analytical Chemistry*, 71, 1851-1861

- Grosjean E.** Grosjean D., 1996. Carbonyl products of the gas-phase reactions of ozone with 1-alkenes. *Atmospheric Environment*, 31, 4107-4113.
- Grosjean E.**, Grosjean D., 1996. Carbonyl collection efficiency of the DNPH-coated C18 cartridge in dry air and in humid air. *Environmental Science and Technology*, 30, 859-863.
- Grosjean E.**, Grosjean D., 1997. Gas phase reactions of alkenes with ozone: formation yields of primary carbonyls and biradicals. *Environmental Science and Technology*, 31, 2421-2427.
- Guimbaud C.**, Catoire V., Bergeat A., Michel E., Schoon N., Amelynck C., Labonnette D., Poulet G., 2007. Kinetics of the reactions of acetone and glyoxal with O_2^+ and NO^+ ions and application to the detection of oxygenated volatile organic compounds in the atmosphere by chemical ionization mass spectrometry. *International Journal of Mass Spectrometry*, 263, 276-288.
- Hakola H.**, Tarvainen V., Laurila T., Hiltunen V., Hellén H., Keronen P., 2003. Seasonal variation of VOC concentrations above a boreal coniferous forest. *Atmospheric Environment*, 37, 1623-1634.
- Hallama R. A.**, Rosenberg E., Grasserbauer M., 1998. Development and application of a thermal desorption method for the analysis of polar volatile organic compounds in workplace air. *Journal of chromatography A*, 809, 47-63.
- Harper M.**, 2000. Sorbent trapping of volatile organic compounds from air. *Journal of Chromatography A*, 885, 129-151.
- Hellén, H.**, Hakola H., Reissel A., Ruuskanen M., 2004. Carbonyl compounds in boreal coniferous forest air in Hyytiälä, Southern Finland. *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions*, 4, 2991-3011.
- Helmig D.**, Vierling L., 1995; Water adsorption capacity of the solid adsorbents Tenax TA, Tenax GR, Carbotrap, Carbotrap C, Carbosieve SIII, and Carboxen 569 and water management technique for atmospheric sampling of volatile organic trace gases. *Analytical Chemistry*. 67 (23), 4380-4386.
- Helmig D.**, 1996. Artifact-free preparation, storage and analysis of solid adsorbent sampling cartridges used in the analysis of volatile organic compounds in air. *Journal of Chromatography A*, 732, 414-417.
- Helmig D.**, 1997. Ozone removal techniques in the sampling of atmospheric volatile organic trace gases. *Atmospheric Environment*, 31 (21), 3635-3651.
- Hilal, S. H.**; Karickhoff, S. W.; Carreira, L. A., 2003. Prediction of the vapor pressure, boiling point, heat of vaporization and diffusion coefficient of organic compounds. *QSAR & Combinatorial Science*, 22, 6, 565-574.
- Ho S. S. H.**, Yu J. Z., 2002. Feasibility of collection and analysis of airborne carbonyls by on-sorbent derivatization and thermal desorption. *Analytical Chemistry*, 74, 1232-1240.
- Ho S.S.H.**, Yu J.Z., 2004. Determination of airborne carbonyls: comparison of a thermal desorption/GC method with the standard DNPH/HPLC method. *Environmental Science and Technology*, 38, 862-870.

- Houdier S.**, Legrand M., Boturn D., Croze S., Defrancq E., Lhomme J., 1999. A new fluorescent probe for sensitive detection of carbonyl compounds. *Analytica Chimica Acta*, 382, 253-263.
- Houdier S.**, Perrier S., Defrancq E., Legrand M., 2000. A new fluorescent probe for sensitive detection of carbonyl compounds : sensitivity improvement and application to environmental water sample. *Analytica Chimica Acta*, 412, 221-233.
- Hunter, E.P.**, Lias, S.G., 1998. Evaluated Gas Phase Basicities and Proton Affinities of Molecules: An Update. *Journal. of Physical and Chemical References Data*, 27 (3), 413-656.
- Ide H.**, Akamatsu K., Kimura Y., Michiue K., Makino K., Asaeda A., Takamori Y., Kubo K., 1993. Synthesis and damage specificity of a novel probe for the detection of abasic sites in DNA. *Biochemistry*, 32, 8276-8283.
- Imbernon E.**, Chevalier A., 2006. Note sur la proposition française de classement par l'Europe du formaldéhyde en catégorie 1 et sur la réponse de l'industrie du formaldéhyde. 6pp
- Ionicon Analytik**, <http://www..ptrms.com> (consulté le 15 novembre 2007).
- Jackson A.V.**, Hewitt C.N., 1996. Hydrogen peroxide and organic hydroperoxide concentration in air in a eucalyptus forest in central Portugal. *Atmospheric Environment*, 30 (6), 819-830.
- Jacob V.**, Denis I., Foster P., 1998. La métrologie des composés organiques volatils (COV) : méthodes et difficultés. *Analisis Magazine*, 26, 33-37.
- Jonsson A.**, Berg S., 1983. Determination of low-molecular-weight oxygenated hydrocarbons in ambient air by cryogradient sampling and two-dimensional gas chromatography. *Journal of Chromatography*, 279, 307-322.
- Karst U.**, Binding N., Cammann K., Witting U., 1993. Interferences of nitrogen dioxide in the determination of aldehydes and ketones by sampling on 2,4-dinitrophenylhydrazine-coated solid sorbent. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry.*, 345, 48-52
- Kempter C.**, Zurek G., Karst U., 1999. Determination of carbonyls using liquid chromatography-mass spectrometry with atmospheric pressure chemical ionization. *Journal of Environmental Monitoring*, 1, 307-3011.
- Kempter C.**, Pötter W., Binding N., Kläning H., Witting U., Karst U., 2000. Tailor-made derivatizing agents for carbonyl compounds using liquid chromatography. *Analytica Chimica Acta*, 410, 47-64
- Kempter C.**, Bekhoudt T.W., Greve T.C., Egmosse K.N., Karst U., 2002. Air monitoring of aldehydes by use of hydrazine reagents with a triazine backbone. *Analytica Chimica Acta*, 410, 41-64.
- Kleindeinst T.E.**, Shepson P.B., Nero C.M., Anrds, Tejada S.B., Mackay G.I., Mayne L.K., Schiff H.I., Lind J.A., Kok G.L., Lazrus A.L., Dasgupta P.K., Dong S., 1988. An intercomparison of formaldehyde measurement techniques at ambient concentration. *Atmospheric Environment*, 22, 9, 1931-1939.

- Kleindienst T.E.**, Blanchard F.T., Corse E.W., Lonneman W.A., 1995. Measurement of C1-C4 carbonyls on DNPH-coated silica gel and C18 cartridges in the presence of ozone. In measurement of toxic and related air pollutants. Proceeding of an international symposium, Research Triangle Park, NC, 16-18 May, Pittsburgh, PA, pp.295-305.
- Kleindeinst T.E.**, Corse E.W., Blanchard F.T., 1998. Evaluation of the performance of DNPH-coated silica-gel and C18 cartridges in the measurement of formaldehyde in the presence and absence of ozone. . Environmental Science and Technology, 32, 124-130.
- Kölliker S.**, Oehme M., Dye C., 1998. Structure elucidation of 2,4-Dinitrophenylhydrazone derivatives of carbonyl compounds in ambient air by HPLC/MS and multiple MS/MS atmospheric chemical ionization in the negative ion mode. Analytical Chemistry, 70, 1979-1985.
- König G.**, Brunda M., Puxbaum H., Hewitt C.N., Duckham S.C., Rudolph J., 1995. Relative contribution of oxygenated hydrocarbons to the total biogenic VOC emissions of selected mid-european agricultural and natural plant species. Atmospheric Environment, 29, 8, 861-874.
- Komenda M.**, Schaub A., Koppmann, 2003. Description and characterization of an on-line system for long-term measurements of isoprene, methyl vinyl ketone, and methacrolein in ambient air. Journal of chromatography A, 995, 185-201.
- Kootstra P.R.**, Herbold H.A., 1995. Automated solid-phase extraction and coupled-column reversed-phase liquid chromatography for the trace-level determination of low-molecular-mass carbonyl compounds in air. Journal of Chromatography, 697, 203-211.
- Koziel J.A.**, Martos P.A., Pawliszyn J., 2004. System for the generation of standard gas mixtures of volatile and semi-volatile organic compounds for calibration of solid-phase microextraction and other sampling devices. Journal of Chromatography A, 1025, 3-9.
- Kumar A.**, Viden, 2007. Volatile organic compounds: sampling methods and their worldwide profile in ambient air. Environ. Monit. Assess. 131, 301-321.
- Kuwata K.**, Uebori M., Yamasaki Y., 1979. Determination of aliphatic and aromatic aldehydes in polluted airs as their 2,4-Dinitrophenylhydrazones by high performance liquid chromatography. Journal of Chromatographic Science, 17, 264-268.
- Lazrus A.L.**, Kok G.L., Lind J.A., Gitlin S.N., Heikes B.G., Shetter R.E., 1986. Automated fluorometric method for hydrogen peroxide in air. Analytical Chemistry, 58, 594-597.
- Le Cloirec P.**, 1998. Les composés organiques volatils (COV) dans l'environnement. Ed. Lavoisier Technique et documentation, Paris., 193-213.

- Le Lacheur R.M.**, Sonnenberg L.B., Singer P.C., Chritman R.F., Charles M.J., 1993. Identification of carbonyls compounds in environmental samples. *Environmental Science and Technology*, 27, 749-756.
- Lee J. H.**, Batterman S. A., Jia C., Chernyak S., 2006. Ozone artefacts and carbonyl measurements using Tenax GC, Tenax TA, Carbopack B, and Carbopack X adsorbents. *J. Air & waste Manage. Assoc.*, 56, 1503-1517.
- Lee Y.N.**, Zhou X., 1993. Method for the determination of some soluble atmospheric carbonyl compounds. *Environmental Science and Technology*, 27, 749-756.
- Lehmpuhl D.W.**, Birkes J.W., 1996. New gas chromatographic-electron-capture detection method for the determination of atmospheric aldehydes and ketones used on cartridge sampling and derivatization with 2,4,6-trichlorophenylhydrazine. *Journal of Chromatography A*, 740 (1), 71-81.
- Leibrock E.**, Slemr J., 1997. Method for measurement of volatile oxygenated hydrocarbons in ambient air. *Atmospheric Environment*, 31 (20) 3329-3339.
- Levart A.**, Veber M., 2001. Determination of aldehydes and ketones in air samples using cryotrapping sampling. *Chemosphere*, 44, 701-708.
- Lhuillier F.**, Moulut O., Protois J.C., 2000. Nouveaux supports pour le prélèvement de polluants atmosphériques (Etude comparative). *Cahiers de notes documentaires – Hygiène et sécurité du travail (INRS)*, 179, 15-28.
- Lindinger W.**, Hansel A., Jordan A., 1998. On-line monitoring of volatile organic compounds at ppbv level by means of Proton-Transfer-Reaction Mass Spectrometry (PTR-MS) : Medical applications, food control and environmental research. *Internationale Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes*, 173, 191-241.
- Lipari F.**, Swarin S.J., 1982. Determination of formaldehyde and other aldehydes in automobile exhaust with an improved 2,4-Dinitrophenylhydrazine method. *Journal of Chromatography A*, 247 (2), 297-306.
- Lipari F.**, Swarin S.J., 1985. 2,4-Dinitrophenylhydrazine-coated Florisil sampling cartridges for the determination of formaldehyde in air. *Environmental Science and Technology*, 19, 70-74.
- Maesele A.**, 2002. Mesure du formaldéhyde par la technique de chambres à nébuliser. Optimisation des paramètres expérimentaux, application à une atmosphère urbaine et validation théorique. Rapport de DEA de l'Université Joseph Fourier, Grenoble, 45pp.
- Marchand C.**, 2005. Incidences des teneurs en aldéhydes mesurées dans l'air intérieur et extérieur sur des patients sujets à l'asthme. Rapport de thèse de l'Université Louis Pasteur, Strasbourg I, 246pp.
- Maria P.C.**, Gal J.F., Balza M., Peré-Trepat E., Tumbiolo S., 2002. Using thermogravimetry for weight loss monitoring of permeation tubes used for generation of trace concentration gas standards. *Analytical Chemistry*, 74, 305-307.

- Mastrogiacomo A. R.**, Ottaviani M. F., Pierini E., Cangiotti M., Mauro M., Mangani F., 2002. Comparison of chemical and physical properties of carbon blacks for sampling and analysis of environmental pollutants. *Chromatographia*, 55, 345-348
- Matisová E.**, Škrabáková S., 1995. Carbon sorbent and their utilization for the preconcentration of organic pollutants in environmental samples. *Journal of Chromatography A*, 710, 145-179.
- Millet D. B.**, Donahue N. M., Pandis S. N., Polidori A., Stanier C. O., Turpin B., Goldstein A. H., 2005. Atmospheric volatile organic compound measurements during the Pittsburgh air quality study: results, interpretation, and quantification of primary and secondary contributions. *Journal of geophysical research*, 110, 1-17.
- Moschonas N.**, Glavas S., 1997. Effect of addition of a graphitized carbon black trap to a glass beads traps on the cryoconcentration of some non-methane hydrocarbons in ambient air. *Journal of Chromatography A*, 790, 117-123.
- Müller K.**, 1997. Determination of aldehydes and ketones in the atmosphere – A comparative long time study at an urban and rural site in eastern Germany. *Chemosphere*, 35 (9), 2093-2106.
- Munger J.W.**, Jacob D.J., Daube B.C., Horowitz L.W., Keene W.C., Heikes B.G., 1995. Formaldehyde, glyoxal and methylglyoxal in air and cloudwater at a rural mountain site in central Virginia. *Journal of Geophysical Research*, 100, D5, 9325-9333.
- Nondek L.**, Milofsky R.E., Birks B.W., 1991. Determination of carbonyl compounds in air by HPLC using on-line analyzed microcartridges, fluorescence and chemiluminescence detection. *Chromatographia*, 32 (1/2), 33-39.
- Nondek L.**, Rodier D.R., Birks J.W., 1992. Measurement of sub-ppbv concentrations of aldehydes in a forest atmosphere using a new HPLC technique. *Environmental Science and Technology*, 26(6), 1174-1178.
- O'Hara D.**, Singh H.B., 1988. Sensitive gas chromatographic detection of acetaldehyde and acetone using a reduction gas detector. *Atmospheric Environment*, 22 (11), 2613-2615.
- Papa L.J.**, Turner L.P., 1972. Chromatographic determination of carbonyl compounds as their 2,4-dinitrophenylhydrazones : I. Gas chromatography. *Journal of Chromatographic Science*, 10, 744-747.
- Park J.H.**, Lee Y.K., Cha J.S., Kim S.K., Lee Y.R., Lee C.S., Carr P.W., 2005. Correlation of gas-liquid partition coefficient using a generalized linear solvation energy relationship. *Microchemical Journal*, 80, 183-188.
- Parmer S.S.**, Ugarova L., 1995. A study of ozone interferences in carbonyl monitoring using DNPH coated C₁₈ and silica cartridge. In *Measurement of toxic and related air pollutants. Proceeding of an international symposium*, Research Triangle Park, NC, 16-18 May, Pittsburgh, PA, pp. 306-313.
- Perez L.**, Quesney A., Tangy T., 2005. Etude de la cinétique des aldéhydes et cétones par la méthode LC-fluorimétrie, sonde DIH. Rapport de stage de l'Université de Provence (IUP) – Aix-Marseille I, France, 30 pp.

- Pires M.**, Carvalho L.R.F., 1998. An artifact in air carbonyls sampling using C₁₈ DNPH-coated cartridge. *Analytica Chimica Acta*, 367, 223-231.
- Pollmann J.**, Helmig D., Hueber J., Tanner D., Tans P.T., 2006. Evaluation of solid adsorbent materials for cryogen-free trapping–gas chromatographic analysis of atmospheric C₂–C₆ non-methane hydrocarbons. *Journal of Chromatography A*, 1134, 1-15.
- Possanzini M.**, Di Palo V., 1995. Determination of olefinic aldehydes and other volatile carbonyls in air samples by DNPH-coated cartridges and HPLC. *Chromatographia*, 40, 134-138.
- Possanzini M.**, Di Palo V., Petricca M., Fratacangeli R., Brocco D., 1996. Measurements of lower carbonyls in Rome ambient air. *Atmospheric Environment*, 30 (22), 3757-3764.
- Possanzini M.**, Di Palo V., 1997. Determination of formaldehyde and acetaldehyde in air by HPLC with fluorescence detection. *Chromatographia*, 46 (5/6), 235-240.
- Possanzini M.**, Di Palo V., Brancaleoni E., Frattoni M., Cicioli P., 2000a. A train of carbon and DNPH-coated cartridges for the determination of carbonyls from C₁ to C₁₂ in air and emission samples. *Atmospheric Environment*, 34, 5311-5318.
- Possanzini M.**, Di Palo V., Brancaleoni E., Frattoni M., Cicioli P., 2000b. A dynamic system for the calibration of semi-volatile carbonyl compounds in air. *Journal of Chromatography A*, 883, 171-183.
- Possanzini M.**, Di Palo V., Cecinato A., 2003. Evaluation of lower carbonyls and photochemical oxidants by HPLC-UV and HRGC-MS. *Atmospheric Environment*, 37 (9-10), 1309-1316.
- Pötter W.**, Karst U., 1996. Identification of chemical interferences in aldehydes and ketones determination using dual-wavelength detection. *Analytical Chemistry*, 68, 3354-3358.
- Pötter W.**, Lamotte S., Engelhardt H., Karst U., 1997. Non-porous silica ultrafast reversed-phase high performance liquid chromatographic separation of aldehyde and ketone 2,4-dinitrophenylhydrazones. *Journal of Chromatography A*, 786, 47-55.
- Ribes A.**, Carrera G., Gallego E., Roca X., Beerenguer M.J., Guardino X., 2006. Development and validation of a method for air-quality and nuisance odours monitoring of volatile organic compounds using multi-sorbent adsorption and gas chromatography/mass spectrometry thermal desorption system. *Journal of Chromatography A*, 1140, 44-55.
- Riedel K.**, Weller R., Schrems O., König-Langlo G., 2000. Variability of tropospheric hydroperoxides at a coastal surface site in Antarctica. *Atmospheric Environment*, 34 (29-30), 5225-5234.

- Roberts J.M.**, Fehsenfeld F.C. Albritton D.L., Sievers R.E., 1984. Sampling and analysis of monoterpene hydrocarbons in the atmosphere with Tenax gas chromatographic porous polymer. Identification and analysis of organic pollutants in air (edited by Keith L.H.), pp. 371-387. Butterworth, Woburn, MA.
- Rodler D.R.**, Nondek L., Birks J.W., 1993. evaluation of ozone and water vapour interferences in the derivatization atmospheric aldehydes with dansylhydrazine. *Environmental Science and Technology*, 27, 2814-2820.
- Rothweiler, H.**, Wäger P.A., Schlatter C. 1991. Comparison of Tenax and Carbotrap for sampling and analysis of volatile organic compounds in air. *Atmospheric Environment*, 25B, 231-235.
- Sander R.**, 1999. Compilation of Henry's law constants for inorganic and organic species of potential importance in environmental chemistry, version 3. <http://www.mpch-mainz.mpg.de/~sander/res/henry.html>. (consulté le 15 novembre 2007)
- Sato, K.**, Tanaka S., 1990. Determination of acetaldehyde by a chemiluminescence method. *Analytica Chimica Acta*, 236, 459-462.
- Sauer F.**, Beck J., Schuster G., Moortgat G.K., 2001. Hydrogen peroxide, organic peroxide and organic acids in a forest area during FIELDVOC'94. *Chemosphere*, 3, 309-326.
- Sauer F.**, Schafer C., Neeb P., Horie O., Moorgat G.K., 1999. Formation of hydrogen peroxide in the ozonolysis of isoprene and simple alkenes under humid conditions. *Atmospheric Environment*, 33 (2), 229-241.
- Schlitt H.**, 1997. Impinger sampling coupled to high-performance liquid chromatography by a modified auto-injector interface. *Journal of Chromatography A*, 762, 187-192.
- Schmied W.**, Przewosnik M., Bächmann K., 1989. Determination of traces of aldehydes and ketones in the troposphere via solid phase derivatization with DNSH. *fresenius Journal of Analytical Chemistry*. 335, 464-468.
- Shepson P.B.**, Hastie D.R., Schiff H.I., Bottenheim M.P.W., Anlauf K., Mackay G.I., Karecki D.R., 1991. Atmospheric concentrations and temporal variations of C1-C3 carbonyl compounds at two rural sites in Central Ontario. *Atmospheric Environment*, 25A (9), 2001-2015.
- Simon V**, Riba M.L., Waldhart A., Torres L., 1995. Breakthrough volume of monoterpenes on Tenax TA: influence of temperature and concentration for α -pinene. *Journal of chromatography A*, 704, 465-471.
- Sirju A.P.**, Shepson P.B., 1995. Laboratory and field investigation of the DNPH cartridge technique for the measurement of atmospheric carbonyl compounds. *Environmental Science and Technology*, 29, 384-392.
- Slemr J.**, 1991. Determination of volatile carbonyl compounds in clean air. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, 340, 672-677.

- Smith D.F.**, Kleindienst T.E., Hudgens E.E., 1989. Improved high performance liquid chromatography method for artefact-free measurements of aldehydes in the presence of ozone using 2,4-Dinitrophenylhydrazine. *Journal of Chromatography*, 483, 431-436.
- Spaulding R.S.**, Talbot R.W., Charles M.J., 2002. Optimisation of a mist chamber (Cofer scrubber) for sampling water-soluble organics in air. *Environmental Science and Technology*, 36, 1798-1808.
- Stratton W.J.**, Lindberg S.E., Perry C.J., 2001. Atmospheric mercury speciation: Laboratory and field evaluation of a mist chamber method for measuring reactive gaseous mercury. *Environmental Science and Technology*, 35 (1), 170-177.
- Swarin S.J.**, Lipary F., 1983. Determination of formaldehyde and other aldehydes by high performances liquid chromatography with fluorescence detection. *Journal of Liquid Chromatography*, 6 (3), 425-444.
- Tejada S.B.**, 1986. Evaluation of silica gel cartridges coated in situ with acidified 2,4-Dinitrophenylhydrazine for sampling aldehydes and ketones in air. *International Journal of Environmental and Analytical Chemistry*, 26, 167-185.
- Temime B.**, 2002. Contribution à l'étude de la partition des HAP entre les phases gazeuse et particulaire: validation de la technique de prélèvement par tube dénuder annulaire. Rapport de thèse de l'Université de Provence, Aix-Marseille I, France. pp.207
- Temime B.**, Healy, R.M., Wenger J.C., 2007. A denuder-filter sampling technique for the detection of gas and particle phase carbonyl compounds. *Environmental Science and Technology*, 41, 6514-6520
- Tranchant J.**, 1995. Manuel pratique de chromatographie en phase gazeuse. Masson, 4^{ème} édition, pp.97.
- UK Health and Safety Executive.** Method for the Determination of Hazardous Substances. Generation of test atmospheres of organic vapours by the syringe injection technique. **MDHS 3.HSE: London**, 1990.
- UK Health and Safety Executive.** Method for the Determination of Hazardous Substances. Generation of test atmospheres of organic vapours by the permeation tube method. **MDHS 4. HSE: London**, 1986.
- USEPA Method TO-17**, 1996. Determination of volatile organic compounds in air at sub-part per billion to part per million levels using pumped sampling onto sorbent tubes and analysis by thermal desorption-capillary gas chromatography. pp.74
- Vairavarmurthy A.**, Roberts J.M., Newman L., 1992. Methods for determination of low molecular weight carbonyl compounds in the atmosphere: a review. *Atmospheric Environment*, 26A (11), 1965-1993.
- Van der Bergh V.**, Vanhees I., De Boer R., Compennolle F., Vincker C., 2000. Identification of the oxidation products of the reaction between [alpha]-pinene and hydroxyl radicals by gas and high performance liquid chromatography with mass spectrometric detection. *Journal of Chromatography A*, 896 (1-2), 135-148.

- Van Leewen S. M.**, Hndriksen L., Karst U., 2004. Determination of aldehydes and ketones using derivatization with 2,4-Dinitrophenylhydrazine and liquid chromatography-atmospheric pressure photoionization-mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1058, 107-112.
- Villanueva-Fierro I.**, Popp C.J., Martin R.S., 2004. Biogenic emissions and ambient concentrations of hydrocarbons, carbonyl compounds and organic acids from *ponderosa pine* and cottonwood trees at rural and forested sites in central new Mexico. *Atmospheric Environment*, 38, 249-260.
- Vogel M.**, Büldt A., Karst U., 2000. Hydrazine reagents as derivatizing agents in environmental analysis – a critical review. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, 366, 781-791.
- Wang J.L.**, Chen W.L., Lin Y.H., Tsai C.H., 2000. Cryogen free automated gas chromatography for the measurement of ambient volatile organic compounds. *Journal of Chromatography A*, 896, 31-39.
- Wang J.L.**, Wu C.H., 2002. Construction and validation of a cryogen free gas chromatography-electron-capture detection system for the measurement of ambient halocarbons. *Analytica Chimica Acta*, 461, 85-95.
- Wu C.H.**, Feng C.T., Lo Y.S., Lin T.Y., Lo J.G., 2004. Determination of volatile organic compounds in workplace air by multisorbent adsorption/thermal desorption-GC/MS. *Chemosphere*, 56, 71-80.
- Wu C.H.**, Lin M.N., Feng C.Y., Yang K.L., Lo Y.S., Lo J.G. 2003. Measurement of toxic volatile organic compounds in indoor air of semiconductor foundries using multisorbent adsorption/thermal desorption coupled with gas chromatography-mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 996, 225-231.
- Wu L.J.**, Hee S.S., 1995. A solid sorbent personal air sampling method for aldehydes. *American Industrial Hygiene Association Journal.*, 56, 362-367.
- Yokouchi Y.**, Fugii T., Ambe Y., Fuwa K., 1979. Gas chromatographic-mass spectrometric analysis of formaldehyde in air using a sampling tube. *Journal of Chromatography.*, 180, 133-138.
- Yokouchi Y.**, Mukai H., Nakajima K., Ambe Y., 1990. Semi-volatile aldehydes as predominant organics gases in remote areas. *Atmospheric Environment*, 24S, 439-442.
- Zhang J.**, He Q., Lioy P.J., 1994. Characteristics of aldehydes: concentrations, sources, and exposures for indoor and outdoor microenvironments. *Environmental Science and Technology*, 28, 146-152.
- Zhang J.**, Zhang L., Fan Z., Ilacqua V., 2000. Development of personal aldehydes and ketones sampler based upon DNSH derivatization on solid sorbent. *Environmental Science and Technology*, 34, 2601-2607.
- Zhou, X.**, Mopper K., 1990. Measurement of sub-parts-per-billion levels of carbonyl compounds in marine air by a simple cartridge trapping procedure followed by liquid chromatography. *Environmental Science and Technology*, 24, 1482-1485.

Annexes

ANNEXE 1: Propriétés physico-chimiques des principaux composés carbonylés atmosphériques

	N° CAS	Formule brute	MM (g.mol ⁻¹)	T _{éb.} (°C)	T _{fus.} (°C)	densité ^(T, °C)	KH (298K)a (mol.L-1.atm-1)	P _{vap.} ^b à -30°C (Pa)
Formaldéhyde	[50-00-0]	CH₂O	30,03	-92°C	-19,1°C	0,815²⁰	3x103-7x103	34400,0
Acétaldéhyde	[75-07-0]	C₂H₄O	44,05	-123°C	20,1°C	0,784¹⁸	9,9-17,0	1870,0
Propionaldéhyde	[123-38-6]	C ₃ H ₆ O	58,08	-80°C	48°C	0,8657 ²⁵	13,0	885,1
Butyraldéhyde	[123-72-8]	C ₄ H ₈ O	72,11	-99°C	74,8°C	0,8016 ²⁰	5,5-9,6	350,5
Valéraldéhyde	[110-62-3]	C₅H₁₀O	86,13	-91,5°C	102-103°C	0,8095²⁰	4,4-6,8	139,5
Benzaldéhyde	[100-52-7]	C₇H₆O	106,12	-26°C	179°C	1,0415¹⁰	35,0-42,0	0,75
Acétone	[67-64-1]	C₃H₆CO	58,08	-94,8°C	56,8°C	0,7845²⁵	22,0-35,0	632,5
2-Butanone	[78-93-3]	C₄H₈O	72,11	-86,65°C	79,59°C	0,7999²⁵	10,0-21,0	318,8
2-Pentanone	[107-87-9]	C ₅ H ₁₀ O	86,13	-76,9	102,2°C	0,809 ²⁰	9,2-16,0	114,7
3-Pentanone	[96-22-0]	C ₅ H ₁₀ O	86,13	-39°C	101,96°C	0,8098 ²⁵	20,0	126,0
Acroléine	[107-02-8]	C ₃ H ₄ O	56,06	-87,7°C	52,6°C	0,840 ²⁰	7,4-10,0	847,7
Crotonaldéhyde	[123-73-9]	C ₄ H ₆ O	70,09	-76°C	102,2°C	0,8516 ²⁰	51,0-60,0	322,2
Méthacroléine	[78-85-3]	C ₄ H ₆ O	70,09	-	68,4°C	0,840 ²⁵	4,30-6,5	332
Méthyle-vinyle-cétone	[78-94-4]	C₄H₆O	70,09	-	81,4°C	0,864²⁰	21,0-44,0	-
Glyoxal	[107-22-2]	C ₂ H ₂ O ₂	58,04	15°C	50,4°C	1,14 ²⁰	-	147,5
Méthylglyoxal	[78-98-8]	C ₃ H ₄ O ₂	72,06	-	72°C	1,0455 ²⁰	2,1x104	-

^avaleurs issues de Sander, 2001 ; ^bvaleurs issues du calculateur SPARConline (Hilal *et al.*, 2003)

ANNEXE 2 : Exemple de système analytique utilisé pour la mesure des composés carbonylés atmosphériques

Référence	Préconcentration en tête de colonne	conditions de séparation	Détecteur	Composés étudiés
Possanzini <i>et al.</i> , 2000	Thermodésorption du tube de 25°C à 250°C (40°C.min ⁻¹) Refocalisation de l'échantillon sur un tube capillaire (-180°C) Injection par chauffage du capillaire à 200°C (15°C.min ⁻¹)	Colonne : colonne capillaire en silice fondue (50mx0,32mm DI) possédant un film de CP-Sil 5 (0,4µm) Gradient température : 0°C pendant 3min ; puis montée en température à 3°C.min ⁻¹ jusqu'à 50°C, puis montée en température à 5°C jusqu'à 220°C	Spectrométrie de masse (mode scan, m/z =20-200)	Aldéhydes de C ₂ à C ₁₂ , acétone
Leibrock & Slemr, 1997 ²⁰	Thermodésorption du tube de -100°C à 80°C (3,8°C.min ⁻¹) – débit gaz vecteur 7mL.min ⁻¹ Refocalisation de l'échantillon sur un tube capillaire en métal désactivé (CP Sil- 8CB, 05mmDI x 0,5µm) (-160°C) Injection par chauffage à 80°C (5,8°C.min ⁻¹)	Colonne : CP-Sil 5CB + CP-Sil 8 CB (50m x 0,32mmDI x 1,2µm) Débit gaz vecteur = 1,7mL.min ⁻¹ Gradient température : 35°C pendant 9min ; puis montée en température jusqu'à 75°C (30°C.min ⁻¹) ; puis montée en température jusqu'à 87°C (5°C.min ⁻¹) ; puis montée en température jusqu'à 150°C (30°C.min ⁻¹) ; température de 150°C maintenue pendant 5min.	Spectrométrie de masse et FID	Acétaldéhyde, acroléine, propionaldéhyde, acétone, méthacroléine, méthyle-vinyle-cétone, butyraldéhyde, 2-butanone, valéraldéhyde
Hallama <i>et al.</i> , 1998	Thermodésorption du tube de 25°C à 300°C (maintenue pendant 5min) Refocalisation de l'échantillon sur un tube rempli de Tenax-gel de silice-charbon actif (25°C) Injection par chauffage à 220°C.min ⁻¹ (maintenue pendant 2min)	Colonne : HP 624 (30m x 0,32mmDI x 1,8µm) Débit gaz vecteur = 1,2mL.min ⁻¹ Gradient température : 45°C pendant 4min ; puis montée en température jusqu'à 135°C (15°C.min ⁻¹) ; puis montée en température jusqu'à 225°C (90°C.min ⁻¹) ; température de 225°C maintenue pendant 2min.	FID	Acétone, 2-butanone, acétaldéhyde, propionaldéhyde, méthacroléine, 2-methylbutyraldéhyde, hexanal
Dincer <i>et al.</i> , 2006	Thermodésorption du tube de 25°C à 225°C (40°C.min ⁻¹) – débit gaz vecteur 40mL.min ⁻¹ Refocalisation de l'échantillon sur un tube rempli de 100mg Tenax (35°C) Injection par chauffage à 240°C (200°C.min ⁻¹) ; puis montée en température à 250°C ; température maintenue pendant 10min	Colonne : HP 5-MS (30m x 0,25mmDI x 0,25µm) Débit gaz vecteur = 1,0mL.min ⁻¹ Gradient température : 40°C pendant 3min ; puis montée en température jusqu'à 120°C (5°C.min ⁻¹) ; température maintenue 1min.	Spectrométrie de masse (EI, mode SIM)	Acroléine, butyraldéhyde, crotonaldéhyde, valéraldéhyde, propionaldéhyde, acétone, 2-butanone

²⁰ L'échantillon traverse une colonne capillaire de type Carbowax CP Wax 52 CB (10m x 0,53DI x 2,0µm) maintenue à 35°C afin d'isoler la fraction organique contenant les composés carbonylés du reste de la matrice (notamment H₂O) (débit gaz vecteur = 7mL.min⁻¹)

RESUME

En raison de leur implication dans les processus photochimiques responsables de la formation de l'ozone troposphérique et de leur impact sur la santé humaine, les composés carbonylés font partis des composés organiques volatiles dont il est important de suivre en continu leur concentration atmosphérique (fluctuation rapide de leur concentration dans l'atmosphère). Ce présent travail de thèse répond à cette demande et deux stratégies de prélèvement ont été explorées dans l'optique de disposer d'un instrument automatique de mesure en continu des composés carbonylés atmosphériques. Dans un premier temps, le prélèvement par transfert de la phase gazeuse échantillonnée dans une phase liquide associé à une dérivation chimique des composés piégés a été étudié en raison de sa grande spécificité envers les composés carbonylés. Cependant aucun couple « dispositif de prélèvement en phase liquide – réactifs de dérivation » ne permet un piégeage quantitatif et/ou une utilisation en continu sur site. Une seconde stratégie, couramment employée dans le prélèvement des composés organiques volatiles (COV) a été étudiée : l'adsorption à froid sur un support solide suivie d'une thermodesorption couplée à une analyse directe par GC/MS. L'efficacité de piégeage des composés carbonylés sur différents adsorbants solides s'est révélée supérieure à 95% pour les composés carbonylés composés de 1 (formaldéhyde, $P_{vap}(-30^{\circ}C) = 34400 \text{ Pa}$) à 7 carbones (benzaldéhyde, $P_{vap}(-30^{\circ}C) = 0,75 \text{ Pa}$). Fort de ces résultats, ce travail constitue une première étape fructueuse vers l'élaboration d'un instrument automatique pour la mesure en continu des composés carbonylés atmosphériques.

Mots clés : préleveur automatique ; composés carbonylés atmosphériques ; dérivation chimique ; chambre à brouillard ; adsorption/thermodesorption ; GC/MS.

ABSTRACT

Because of their implication in photochemical processes leading to the formation of tropospheric ozone and their negative effect on human health, carbonyl compounds are part of the volatile organic compounds which demand a continuous measurement of their atmospheric concentration (fast fluctuation of their atmospheric concentration). The present research meets this requirement and two sampling strategies were studied to have an automatic instrument for the continuous measurement of atmospheric carbonyl compounds. First, sampling by using a transfer of gaseous phase in a liquid phase associated with a simultaneous chemical derivatization of the trapped compounds was studied because of its high specificity towards carbonyl compounds. However, no couple "sampling device-reagent" allows a quantitative sampling of carbonyl compounds, nor a continuous measurement in the field. Another strategy was therefore studied: cryogenic adsorption onto solid adsorbent followed by thermodesorption and analysis by GC/MS. Collection efficiency using different solid adsorbents was greater than 95% for carbonyl compounds consisting of 1 (formaldehyde, $P_{vap}(-30^{\circ}C) = 34400\text{Pa}$) to 7 carbons (benzaldehyde, $P_{vap}(-30^{\circ}C) = 0,75 \text{ Pa}$). This sampling strategy is a successful first step towards the realization of the automatic sampling device for a continuous measurement of atmospheric carbonyl compounds.

Keywords: automatic sampling device; atmospheric carbonyl compounds; chemical derivatization; mist chamber; adsorption/thermodesorption; GC/MS.